

DIALOG(R)File 347:JAPIO
(c) 2001 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

04279507 **Image available**
SUBSTITUTED NITROGUANIDINE DERIVATIVE, ITS PRODUCTION AND
INSECTICIDE

PUB. NO.: 05-271207 [JP 5271207 A]
PUBLISHED: October 19, 1993 (19931019)
INVENTOR(s): MINAMIDA ISAO
 KANDO YASUYUKI
 ISHIZUKA HITOSHI
 UNEME HIDEKI
 OKAUCHI TETSUO
APPLICANT(s): TAKEDA CHEM IND LTD [000293] (A Japanese Company or
 Corporation), JP (Japan)
APPL. NO.: 03-288208 [JP 91288208]
FILED: August 15, 1991 (19910815)

ABSTRACT

PURPOSE: To provide the new substituted nitroguanidine derivative low in the toxicity to human bodies, fishes and natural enemies and having good safety and excellent control effects against insect pests.

CONSTITUTION: A compound of formula I ($R^{(1)}$ is substitutable heterocyclic group; $R^{(2)}$ is group bonded to the N through S, group bonded to the N through P, CN, CO-OR⁽⁶⁾ ($R^{(6)}$ is substitutable hydrocarbon, substitutable heterocyclic group), CO-NR⁽⁷⁾ $R^{(8)}$ ($R^{(7)}$, $R^{(8)}$ are H, $R^{(6)}$, or form a cyclic amino together with the adjacent N); $R^{(3)}$ is H, substitutable hydrocarbon group, group bonded to the N through S, group bonded to the N through P, CN, CO-R⁽⁹⁾ ($R^{(9)}$ is H, $R^{(6)}$), CO-OR⁽¹⁰⁾ ($R^{(10)}$ is $R^{(6)}$), CO-NR⁽¹¹⁾ $R^{(12)}$ ($R^{(11)}$, $R^{(12)}$ are $R^{(7)}$, $R^{(8)}$); $R^{(4)}$ is H, lower alkyl) or its salt, e.g. 1-(2-chloro-5-thiazolylmethyl)-1-cyano-3,3-dimethyl-2-nitroguanidine. The compound is obtained by reacting a compound of formula II with a compound of formula $R^{(1)}$ -CH₂-Y (Y is releasable group).

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-271207

(43)公開日 平成5年(1993)10月19日

(51)Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

C 0 7 D 277/32

A 0 1 N 51/00

C 0 7 D 213/36

213/61

277/28

8930-4H

審査請求 未請求 請求項の数14(全 61 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平3-288208	(71)出願人	000002934 武田薬品工業株式会社 大阪府大阪市中央区道修町四丁目1番1号
(22)出願日	平成3年(1991)8月15日	(72)発明者	南田 勲 茨城県つくば市春日一丁目7番地の9 武 田春日ハイッ1402号
(31)優先権主張番号	特願平2-217356	(72)発明者	貫洞 康行 茨城県つくば市春日一丁目7番地の9 武 田春日ハイッ203号
(32)優先日	平2(1990)8月17日	(72)発明者	石塚 仁 茨城県つくば市松代三丁目12番地の1 武 田松代レジデンス609号
(33)優先権主張国	日本(JP)	(74)代理人	弁理士 斉藤 武彦 (外2名)
(31)優先権主張番号	特願平2-219628		
(32)優先日	平2(1990)8月20日		
(33)優先権主張国	日本(JP)		
(31)優先権主張番号	特願平2-276628		
(32)優先日	平2(1990)10月15日		
(33)優先権主張国	日本(JP)		

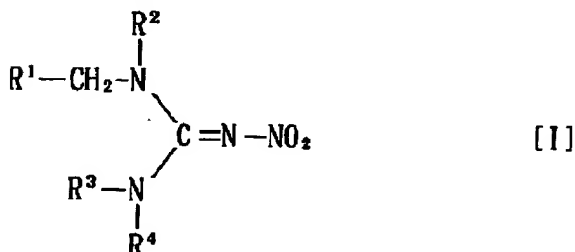
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 置換ニトログアニジン誘導体、その製造方法及び殺虫剤

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 殺虫活性を有するニトログアニジン誘導体の提供。

【構成】 式(I)で表わされる置換ニトログアニジン誘導体またはその塩、その製造方法およびそれを含有する殺虫組成物。



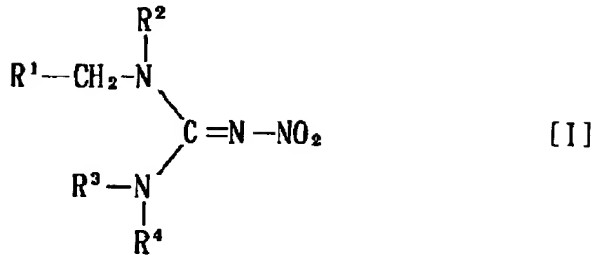
〔式中R¹は- (ハロゲン) チアゾリルあるいは (ハロゲン) ピリジル等の (置換) 複素環基を; R²はアルコキシカルボニル基、モノ (ジ) アルキルアミノカルボニル基等を; R³はH、アルキル基、アラルキロキシカルボニル基等を; R⁴は水素原子または低級アルキル基を示す。〕

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 式

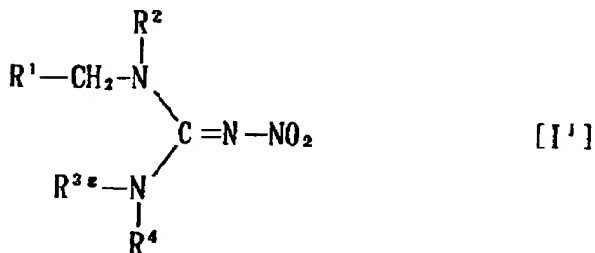
【化1】



〔式中、 R^1 は置換されていてもよい複素環基を、 R^2 は硫黄原子を介する基、リン原子を介する基、シアノ基、 $-CO-OR^6$ （式中、 R^6 は置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示す。）、または $-CO-NR^7R^8$ （式中、 R^7 及び R^8 は同一または相異なりそれぞれ独立に水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示すか、 R^7 及び R^8 は一緒になって隣接する窒素原子と共に環状アミノ基を形成してもよい。）を、 R^3 は水素原子、置換されていてもよい（但し、結合位置でのオキシ置換を除く）炭化水素基、硫黄原子を介する基、リン原子を介する基、シアノ基、 $-CO-R^9$ （式中、 R^9 は水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示す。）、 $-CO-OR^{10}$ （式中、 R^{10} は置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示す。）、または $-CO-NR^{11}R^{12}$ （式中、 R^{11} 及び R^{12} は同一または相異なりそれぞれ独立に水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示すか、 R^{11} 及び R^{12} は一緒になって隣接する窒素原子と共に環状アミノ基を形成してもよい。）を示し、 R^4 は水素原子または低級アルキル基を示す。〕で表わされる置換ニトログアニジン誘導体またはその塩。

【請求項2】 式

【化2】

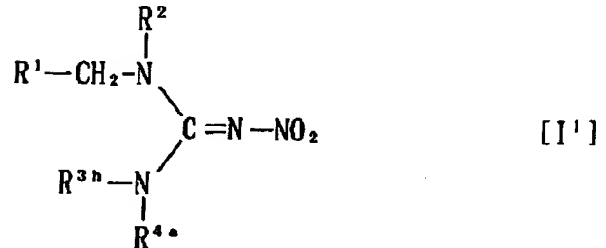


2

〔式中、 R^1 は置換されていてもよい複素環基を、 R^2 は硫黄原子を介する基、リン原子を介する基、シアノ基、 $-CO-OR^6$ （式中、 R^6 は置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示す。）、または $-CO-NR^7R^8$ （式中、 R^7 及び R^8 は同一または相異なりそれぞれ独立に水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示すか、 R^7 及び R^8 は一緒になって隣接する窒素原子と共に環状アミノ基を形成してもよい。）を、 R^3 は水素原子または置換されていてもよい（但し、結合位置でのオキシ置換を除く）炭化水素基を示し、 R^4 は水素原子または低級アルキル基を示す。〕で表わされる請求項1記載の置換ニトログアニジン誘導体またはその塩。

【請求項3】 式

【化3】

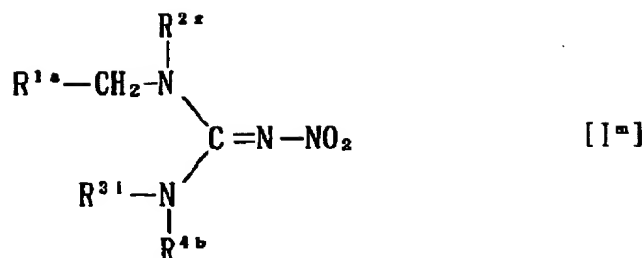


〔式中、 R^1 は置換されていてもよい複素環基を、 R^2 は硫黄原子を介する基、リン原子を介する基、シアノ基、 $-CO-OR^6$ （式中、 R^6 は置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示す。）、または $-CO-NR^7R^8$ （式中、 R^7 及び R^8 は同一または相異なりそれぞれ独立に水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示すか、 R^7 及び R^8 は一緒になって隣接する窒素原子と共に環状アミノ基を形成してもよい。）を、 R^{3h} は水素原子を示し、 R^{4a} は低級アルキル基を示す。〕で表わされる請求項1記載の置換ニトログアニジン誘導体またはその塩。

【請求項4】 式

【化4】

40

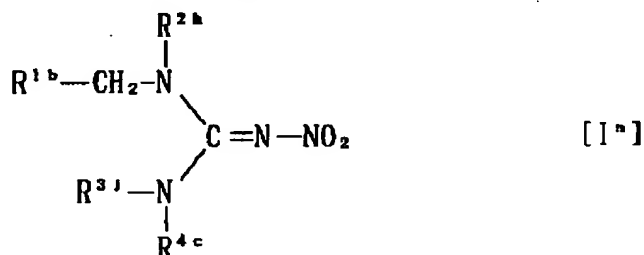


〔式中、 R^{1a} はピリジル、チアゾリル、ハロゲンピリジル、またはハロゲンチアゾリルを、 R^{2a} は C_{2-7} アルコキシカルボニル基、 C_{7-12} アリーロキシカルボニル基、 C_{8-13} アラルキシカルボニル基、 C_{7-12} アリーロキシチオカルボニル基、 C_{2-7} アルキルアミノカルボニル基、ジ C_{1-4} アルキルアミノカルボニル基、脂環式アミノカルボニル基、または C_{1-4} アルキルスルホニル基を、 R^{3a} は水素原子、 C_{1-4} アルキル基、 C_{7-12} アリールカルボニル基、*

* C_{7-12} アリーロキシカルボニル基、 C_{8-13} アラルキシカルボニル基、 C_{2-7} アルキルアミノカルボニル基、ジ C_{1-4} アルキルアミノカルボニル基、脂環式アミノカルボニル基、または C_{1-4} アルキルスルホニル基を示し、 R^{4b} は水素原子または C_{1-4} アルキル基を示す。〕で表わされる請求項1記載の置換ニトログアニジン誘導体またはその塩。

【請求項5】 式

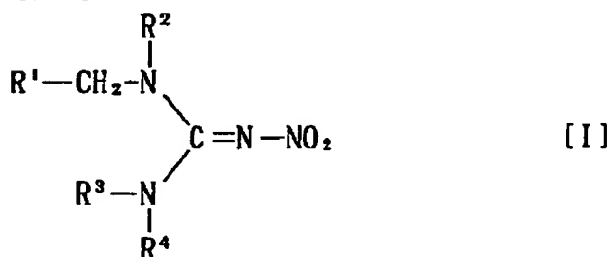
【化5】



〔式中、 R^{1b} はピリジル、ハロゲンピリジル、チアゾリル、またはハロゲンチアゾリルを、 R^{2b} は C_{2-7} アルコキシカルボニル基を、 R^{3b} は水素原子を示し、 R^{4c} は C_{1-4} アルキル基を示す。〕で表わされる請求項1記載の置換ニトログアニジン誘導体またはその塩。

【請求項6】 式

【化6】

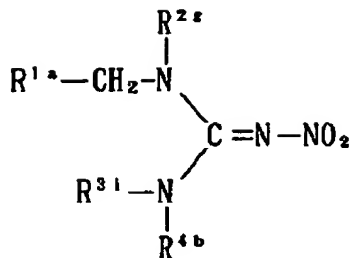


〔式中、 R^1 は置換されていてもよい複素環基を、 R^2 は硫黄原子を介する基、リン原子を介する基、シアノ基、 $-CO-OR^6$ （式中、 R^6 は置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示す。）、または $-CO-NR^7R^8$ （式中、 R^7 及び R^8 は同一または相異なりそれぞれ独立に水素原子、置換

されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示すか、 R^7 及び R^8 は一緒になって隣接する窒素原子と共に環状アミノ基を形成してもよい。）を、 R^3 は水素原子、置換されていてもよい（但し、結合位置でのオキソ置換を除く）炭化水素基、硫黄原子を介する基、リン原子を介する基、シアノ基、 $-CO-R^9$ （式中、 R^9 は水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示す。）、 $-CO-OR^{10}$ （式中、 R^{10} は置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示す。）、または $-CO-NR^{11}R^{12}$ （式中、 R^{11} 及び R^{12} は同一または相異なりそれぞれ独立に水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示すか、 R^{11} 及び R^{12} は一緒になって隣接する窒素原子と共に環状アミノ基を形成してもよい。）を示し、 R^4 は水素原子または低級アルキル基を示す。〕で表わされる置換ニトログアニジン誘導体またはその塩を有効成分として含有する殺虫剤。

【請求項7】 式

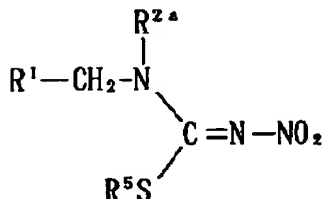
【化7】

[I^a]

〔式中、R^{1a}はピリジル、チアゾリル、ハロゲンピリジル、またはハロゲンチアゾリルを、R^{2a}はC₂-7アルコキシカルボニル基、C₇-12アリーロキシカルボニル基、C₈-13アラルキロキシカルボニル基、C₇-12アリーロキシチオカルボニル基、C₂-7アルキルアミノカルボニル基、ジC₁-4アルキルアミノカルボニル基、脂環式アミノカルボニル基、またはC₁-4アルキルスルホニル基を、R^{3a}は水素原子、C₁-4アルキル基、C₇-12アリアルカルボニル基、C₇-12アリーロキシカルボニル基、C₈-13アラルキロキシカルボニル基、C₂-7アルキルアミノカルボニル基、ジC₁-4アルキルアミノカルボニル基、脂環式アミノカルボニル基またはC₁-4アルキルスルホニル基を示し、R^{4b}は水素原子またはC₁-4アルキル基を示す。〕で表わされる置換ニトログアニジン誘導体またはその塩を有効成分として含有する請求項6記載の殺虫剤。

【請求項8】 式

【化8】



[II]

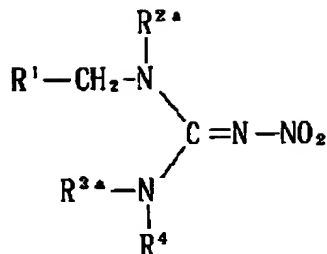
〔式中、R¹は置換されていてもよい複素環基を、R^{2a}は硫黄原子を介する基、リン原子を介する基、シアノ基、-CO-OR⁶（式中、R⁶は置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示す。）、または-CO-NR⁷R⁸（式中、R⁷及びR⁸は同一または相異なりそれぞれ独立に水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示すが、R⁷及びR⁸は一緒になって隣接する窒素原子と共に環状アミノ基を形成してもよい。）を、R⁵は置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよいアシル基を示す。〕で表わされる化合物またはその塩と、式

R^{3a}R⁴NH

[III]

〔式中、R^{3a}は水素原子または置換されていてもよい炭化水素基を、R⁴は水素原子または低級アルキル基を示す。〕で表わされる化合物またはその塩とを反応させることを特徴とする式

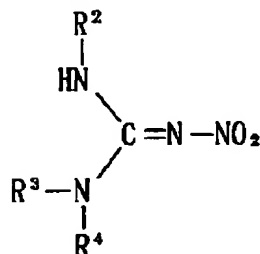
【化9】

[I^a]

〔式中の記号は前記と同意義を示す。〕で表わされる置換ニトログアニジン誘導体またはその塩の製造方法。

【請求項9】 式

【化10】



[IV]

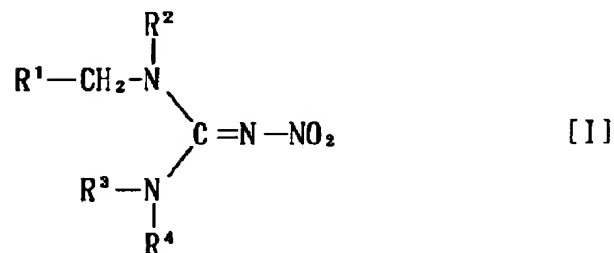
〔式中、R²は硫黄原子を介する基、リン原子を介する基、シアノ基、-CO-OR⁶（式中、R⁶は置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示す。）、または-CO-NR⁷R⁸（式中、R⁷及びR⁸は同一または相異なりそれぞれ独立に水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示すか、R⁷及びR⁸は一緒になって隣接する窒素原子と共に環状アミノ基を形成してもよい。）を、R³は水素原子、置換されていてもよい炭化水素基、硫黄原子を介する基、リン原子を介する基、シアノ基、-CO-R⁹（式中、R⁹は水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示す。）、-CO-OR¹⁰（式中、R¹⁰は置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示す。）、または-CO-NR¹¹R¹²（式中、R¹¹及びR¹²は同一または相異なりそれぞれ独立に水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示すか、R¹¹及びR¹²は一緒になって隣接する窒素原子と共に環状アミノ基を形成してもよい。）を示し、R⁴は水素

原子または低級アルキル基を示す。) で表わされる化合物またはその塩と、式



〔式中、 R^1 は置換されていてもよい複素環基を、 Y は脱離基を示す。〕で表わされる化合物とを反応させることを特徴とする式

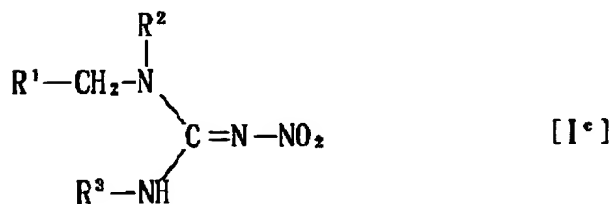
【化 1 1】



〔式中の記号は前記と同意義を示す。〕で表わされる置換ニトログアニジン誘導体またはその塩の製造方法。

【請求項 1 0】 式

【化 1 2】



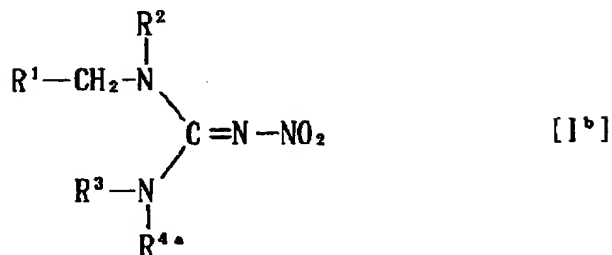
〔式中、 R^1 は置換されていてもよい複素環基を、 R^2 は硫黄原子を介する基、リン原子を介する基、シアノ基、 $-CO-OR^6$ (式中、 R^6 は置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示す。)、または $-CO-NR^7R^8$ (式中、 R^7 及び R^8 は同一または相異なりそれぞれ独立に水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示すか、 R^7 及び R^8 は一緒になって隣接する窒素原子と共に環状アミノ基を形成してもよい。) を、 R^3 は水素原子、置換されていてもよい (但し、結合位置でのオキソ置換を除く) 炭化水素基、硫黄原子を介する基、リン原子を介する基、シアノ基、 $-CO-R^9$ (式中、 R^9 は水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示す。)、 $-CO-OR^{10}$ (式中、 R^{10} は置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示す。)、または $-CO-NR^{11}R^{12}$ (式中、 R^{11} 及び R^{12} は同一または相異なりそれぞれ独立に水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示すか、 R^{11} 及び R^{12} は一緒になって隣接する窒素原子と共に環状アミノ基を形成してもよい。) を示す。〕で表わされる化合物またはその塩と、式



〔式中、 R^4 は低級アルキル基を、 Y は脱離基を示

す。〕で表わされる化合物とを反応させることを特徴とする式

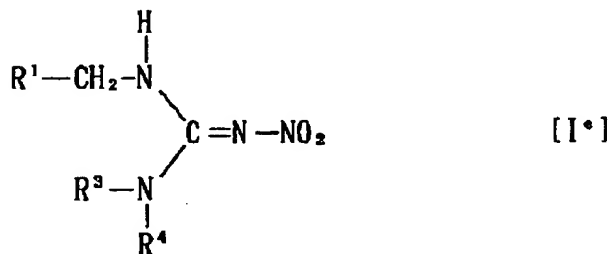
【化 1 3】



〔式中の記号は前記と同意義を示す。〕で表わされる置換ニトログアニジン誘導体またはその塩の製造方法。

【請求項 1 1】 式

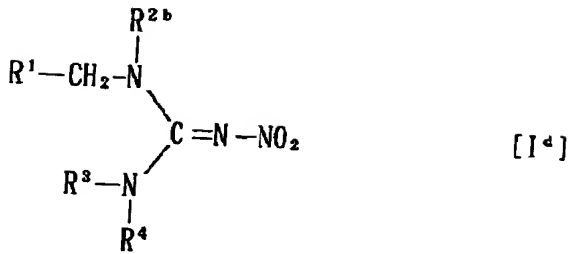
【化 1 4】



〔式中、 R^1 は置換されていてもよい複素環基を、 R^3 は水素原子、置換されていてもよい (但し、結合位置でのオキソ置換を除く) 炭化水素基、硫黄原子を介する基、リン原子を介する基、シアノ基、 $-CO-R^9$ (式中、 R^9 は水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示す。)、 $-CO-OR^{10}$ (式中、 R^{10} は置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示す。)、または $-CO-NR^{11}R^{12}$ (式中、 R^{11} 及び R^{12} は同一または相異なりそれぞれ独立に水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示すか、 R^{11} 及び R^{12} は一緒になって隣接する窒素原子と共に環状アミノ基を形成してもよい。) を示し、 R^4 は水素原子または低級アルキル基を示す。〕で表わされる化合物またはその塩と、式 $R^{2b}-Y$ [VII]

〔式中、 R^{2b} は硫黄原子を介する基、リン原子を介する基、シアノ基、 $-CO-OR^6$ (式中、 R^6 は置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示す。)、または $-CO-NR^7R^8$ (式中、 R^7 及び R^8 は同一または相異なりそれぞれ独立に水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示すか、 R^7 及び R^8 は一緒になって隣接する窒素原子と共に環状アミノ基を形成してもよい。) を、 Y は脱離基を示す。〕で表わされる化合物とを反応させることを特徴とする式

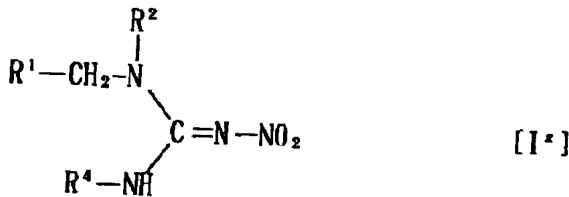
【化 1 5】



〔式中の記号は前記と同意義を示す。〕で表わされる置換ニトログアニジン誘導体またはその塩の製造方法。

【請求項 12】 式

【化 16】

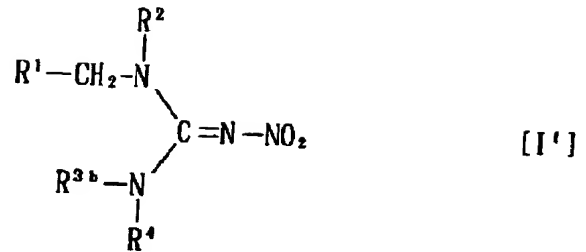


〔式中、 R^1 は置換されていてもよい複素環基を、 R^2 は硫黄原子を介する基、リン原子を介する基、シアノ基、 $-CO-OR^6$ （式中、 R^6 は置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示す。）、または $-CO-NR^7R^8$ （式中、 R^7 及び R^8 は同一または相異なりそれぞれ独立に水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示すか、 R^7 及び R^8 は一緒になって隣接する窒素原子と共に環状アミノ基を形成してもよい。）を、 R^4 は水素原子または低級アルキル基を示す。〕で表わされる化合物またはその塩と、式



〔式中、 R^{3b} は置換されていてもよい（但し、結合位置でのオキシ置換を除く）炭化水素基、硫黄原子を介する基、リン原子を介する基、シアノ基、 $-CO-R^9$ （式中、 R^9 は水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示す。）、 $-CO-OR^{10}$ （式中、 R^{10} は置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示す。）、または $-CO-NR^{11}R^{12}$ （式中、 R^{11} 及び R^{12} は同一または相異なりそれぞれ独立に水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示すか、 R^{11} 及び R^{12} は一緒になって隣接する窒素原子と共に環状アミノ基を形成してもよい。）を、 Y は脱離基を示す。〕で表わされる化合物またはその塩とを反応させることを特徴とする式

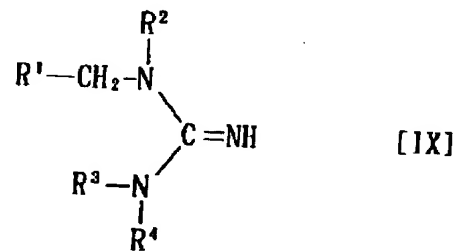
【化 17】



〔式中の記号は前記と同意義を示す。〕で表わされる置換ニトログアニジン誘導体またはその塩の製造方法。

【請求項 13】 式

【化 18】



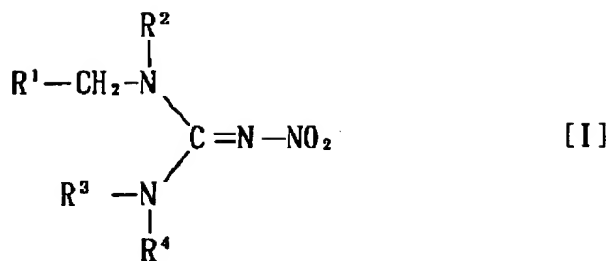
20

〔式中、 R^1 は置換されていてもよい複素環基を、 R^2 は硫黄原子を介する基、リン原子を介する基、シアノ基、 $-CO-OR^6$ （式中、 R^6 は置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示す。）、または $-CO-NR^7R^8$ （式中、 R^7 及び R^8 は同一または相異なりそれぞれ独立に水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示すか、 R^7 及び R^8 は一緒になって隣接する窒素原子と共に環状アミノ基を形成してもよい。）を、 R^3 は水素原子、置換されていてもよい（但し、結合位置でのオキシ置換を除く）炭化水素基、硫黄原子を介する基、リン原子を介する基、シアノ基、 $-CO-R^9$ （式中、 R^9 は水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示す。）、 $-CO-OR^{10}$ （式中、 R^{10} は置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示す。）、または $-CO-NR^{11}R^{12}$ （式中、 R^{11} 及び R^{12} は同一または相異なりそれぞれ独立に水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示すか、 R^{11} 及び R^{12} は一緒になって隣接する窒素原子と共に環状アミノ基を形成してもよい。）を示し、 R^4 は水素原子または低級アルキル基を示す。〕で表わされる化合物またはその塩と、ニトロ化剤とを反応させることを特徴とする式

【化 19】

40

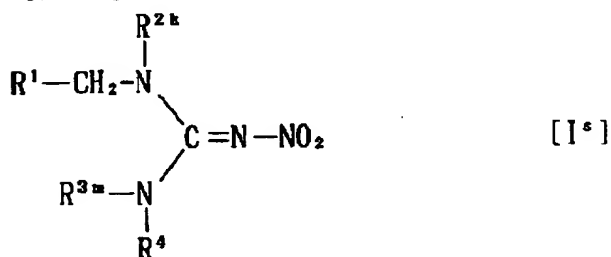
11



〔式中の記号は前記と同意義を示す。〕で表わされる置換ニトログアニジン誘導体またはその塩の製造方法。

【請求項14】 式

【化20】



〔式中、 R^1 は置換されていてもよい複素環基を、 R^{2k} は硫黄原子を介する基、リン原子を介する基、シアノ基、 $-CO-OR^6$ （式中、 R^6 は置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示す。）、または $-CO-NR^7R^8$ （式中、 R^7 及び R^8 は同一または相異なりそれぞれ独立に水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示すか、 R^7 及び R^8 は一緒になって隣接する窒素原子と共に環状アミノ基を形成してもよい。）を、 R^{3m} は水素原子、置換されていてもよい

（但し、結合位置でのオキシ置換を除く）炭化水素基、硫黄原子を介する基、リン原子を介する基、シアノ基、 $-CO-R^9$ （式中、 R^9 は水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示す。）、 $-CO-OR^{10}$ （式中、 R^{10} は置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示す。）、または $-CO-NR^{11}R^{12}$ （式中、 R^{11} 及び R^{12} は同一または相異なりそれぞれ独立に水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示すか、 R^{11} 及び R^{12} は一緒になって隣接する窒素原子と共に環状アミノ基を形成してもよい。）を示し、 R^4 は水素原子または低級アルキル基を示す。但し、 R^{2k} 及び R^{3m} のうちの少なくとも一つは、それぞれ $-CO-OR^6$ または $-CO-OR^{10}$ の反応性エステルである。〕で表わされる化合物またはその塩と、式

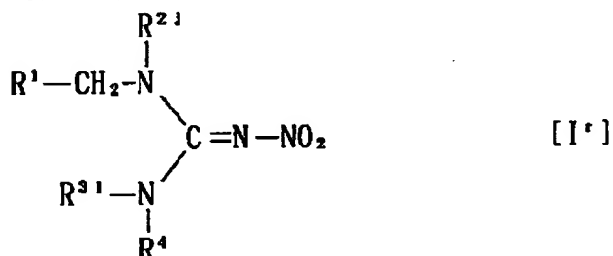


[I]

〔式中、 R^7 、 R^8 、 R^{11} 及び R^{12} は同一または相

12

異なりそれぞれ独立に水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示すか、 R^{11} 及び R^{12} は一緒になって隣接する窒素原子と共に環状アミノ基を形成してもよい。〕で表わされる化合物またはその塩とを反応させることを特徴とする式【化21】



〔式中、 R^1 および R^4 は前記と同意義を示し、 R^{2j} は硫黄原子を介する基、リン原子を介する基、シアノ基、 $-CO-OR^6$ （式中、 R^6 は置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示す。）、または $-CO-NR^7R^8$ （式中、 R^7 及び R^8 は同一または相異なりそれぞれ独立に水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示すか、 R^7 及び R^8 は一緒になって隣接する窒素原子と共に環状アミノ基を形成してもよい。）を、 R^{3i} は水素原子、置換されていてもよい（但し、結合位置でのオキシ置換を除く）炭化水素基、硫黄原子を介する基、リン原子を介する基、シアノ基、 $-CO-R^9$ （式中、 R^9 は水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示す。）、 $-CO-OR^{10}$ （式中、 R^{10} は置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示す。）、または $-CO-NR^{11}R^{12}$ （式中、 R^{11} 及び R^{12} は同一または相異なりそれぞれ独立に水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示すか、 R^{11} 及び R^{12} は一緒になって隣接する窒素原子と共に環状アミノ基を形成してもよい。）を示し、 R^4 は水素原子または低級アルキル基を示す。但し、 R^{2j} 及び R^{3i} のうちの少なくとも一つは、前記と同意義の置換されていてもよいアミノカルボニル基である。〕で表わされる置換ニトログアニジン誘導体またはその塩の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、殺虫剤として有用な新規置換ニトログアニジン誘導体またはその塩、その製造法およびおおよそそれを含有する殺虫剤に関する。

【0002】

【従来の技術】従来から多数の有害生物防除効果を有する合成化合物が殺虫剤として使用されているが、その大部分のものは有機リン酸エステル、カルバミン酸エステル、有機含窒素化合物あるいはピレスロイド系化合物に

属している。このように限られた範囲の化合物が、多用されることによって、例えば、害虫の殺虫剤抵抗性の増大のような弊害が起こり、現に各地で問題となっていることは周知の通りである。また上記殺虫剤のうち、いくつかのものは殺虫力が大きくても、人畜毒性や魚毒性が高く、時には害虫の天敵に対しても毒性を表したり、また土壌等への残留性が強すぎるなど、実用上は必ずしも満足できる効果が得られていないのが現状である。一方、グアニジン誘導体またはその塩については、例えば EP-0375907A1、EP-0376279A2 に殺虫活性が報告されているが、本発明のようにグアニジン窒素部分にホルミル基及びアセチル基以外のカルボニル基を介する基、イオウ原子を介する基、リン原子を介する基またはシアノ基が置換したニトログアニジン誘導体の例は見当たらなかった。

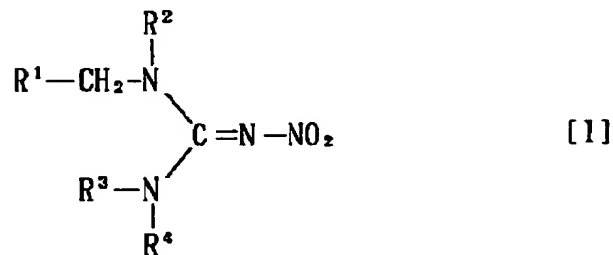
【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような現状において、人畜毒性、魚毒性及び天敵に対する毒性が低く、安全でかつ害虫に対して優れた防除効果を有する置換グアニジン誘導体またはその塩を殺虫剤として提供する。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく、従来使用されてきた殺虫剤とは全く構造の異なった殺虫剤を見いだすため、長年鋭意研究を続けてきた。その結果、式

【化22】



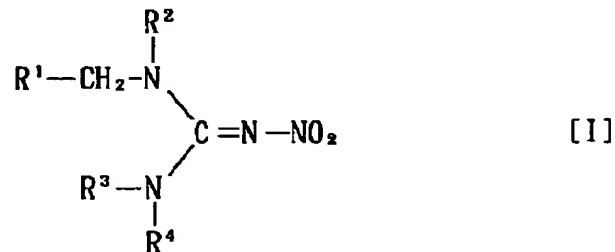
〔式中、 R^1 は置換されていてもよい複素環基を、 R^2 は硫黄原子を介する基、リン原子を介する基、シアノ基、 $-\text{CO}-\text{OR}^6$ （式中、 R^6 は置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示す。））、または $-\text{CO}-\text{NR}^7\text{R}^8$ （式中、 R^7 及び R^8 は同一または相異なりそれぞれ独立に水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示すか、 R^7 及び R^8 は一緒になって隣接する窒素原子と共に環状アミノ基を形成してもよい。）を、 R^3 は水素原子、置換されていてもよい（但し、結合位置でのオキソ置換を除く）炭化水素基、硫黄原子を介する基、リン原子を介する基、シアノ基、 $-\text{CO}-\text{R}^9$ （式中、 R^9 は水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示す。））、 $-\text{CO}-\text{OR}^{10}$ （式中、 R^{10} は置換されて

いてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示す。））、または $-\text{CO}-\text{NR}^{11}\text{R}^{12}$ （式中、 R^{11} 及び R^{12} は同一または相異なりそれぞれ独立に水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示すか、 R^{11} 及び R^{12} は一緒になって隣接する窒素原子と共に環状アミノ基を形成してもよい。）を示し、 R^4 は水素原子または低級アルキル基を示す。）で表わされる置換ニトログアニジン誘導体またはその塩が、意外にも非常に強い殺虫活性を有することを知見し、さらに毒性の低いことも知見し、これらに基づいて、本発明を完成するにいたった。

【0005】したがって、本発明は、

(1) 式 [I]

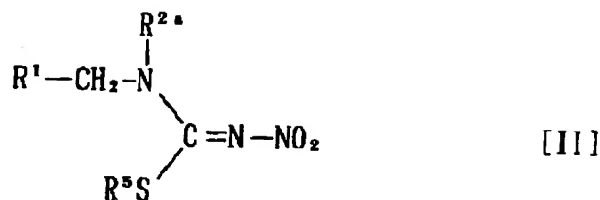
【化23】



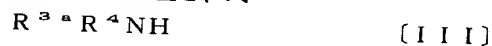
〔式中、 R^1 は置換されていてもよい複素環基を、 R^2 は硫黄原子を介する基、リン原子を介する基、シアノ基、 $-\text{CO}-\text{OR}^6$ （式中、 R^6 は置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示す。））、または $-\text{CO}-\text{NR}^7\text{R}^8$ （式中、 R^7 及び R^8 は同一または相異なりそれぞれ独立に水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示すか、 R^7 及び R^8 は一緒になって隣接する窒素原子と共に環状アミノ基を形成してもよい。）を、 R^3 は水素原子、置換されていてもよい（但し、結合位置でのオキソ置換を除く）炭化水素基、硫黄原子を介する基、リン原子を介する基、シアノ基、 $-\text{CO}-\text{R}^9$ （式中、 R^9 は水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示す。））、 $-\text{CO}-\text{OR}^{10}$ （式中、 R^{10} は置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示す。））、または $-\text{CO}-\text{NR}^{11}\text{R}^{12}$ （式中、 R^{11} 及び R^{12} は同一または相異なりそれぞれ独立に水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示すか、 R^{11} 及び R^{12} は一緒になって隣接する窒素原子と共に環状アミノ基を形成してもよい。）を示し、 R^4 は水素原子または低級アルキル基を示す。）で表わされる置換ニトログアニジン誘導体またはその塩、

【0006】(2) 式 [I] で表わされる置換ニトログアニジン誘導体またはその塩を有効成分として含有する殺虫剤または農薬として許容される担体、希釈剤、あ

るいは賦形剤との殺虫剤組成物、
【0007】(3) 式【I I】

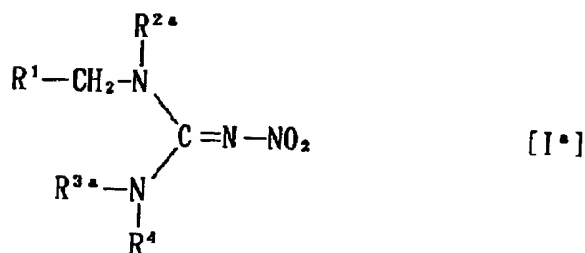


〔式中、 R^1 は前記と同意義を、 R^{2*} は R^2 と同意義を、 R^5 は置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよいアシル基を示す。〕で表わされる化合物またはその塩と、式



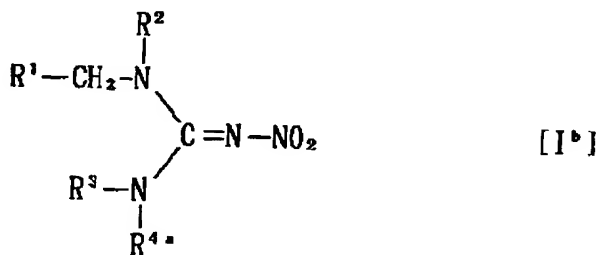
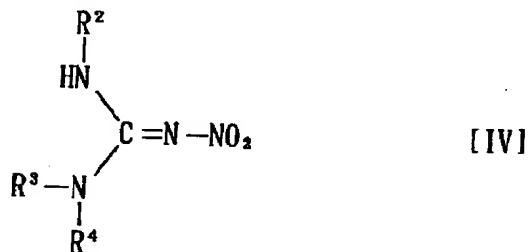
〔式中、 R^{3*} は水素原子または置換されていてもよい炭化水素基を、 R^4 は前記と同意義を示す。〕で表わされる化合物またはその塩とを反応させることを特徴とする式【I^a】

【化25】



〔式中の記号は前記と同意義を示す。〕で表わされる置換ニトログアニジン誘導体またはその塩の製造方法、
【0008】(4) 式【I V】

【化26】



〔式中の記号は前記と同意義を示す。〕で表わされる置換ニトログアニジン誘導体またはその塩の製造方法、

* 【化24】

*

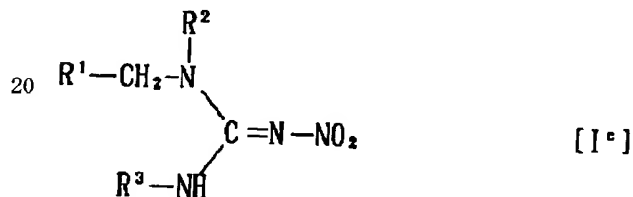
〔式中の記号は前記と同意義を示す。〕で表わされる化合物またはその塩と、式



〔式中、 R^1 は前記と同意義を、 Y は脱離基を示す。〕で表わされる化合物とを反応させることを特徴とする式【I】で表わされる置換ニトログアニジン誘導体またはその塩の製造方法、

【0009】(5) 式【I^c】

【化27】



〔式中の記号は前記と同意義を示す。〕で表わされる化合物またはその塩と、式

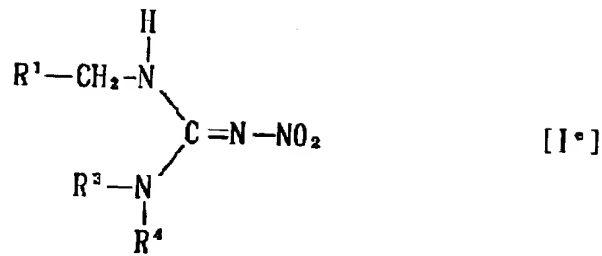


〔式中、 R^{4*} は低級アルキル基を、 Y は脱離基を示す。〕で表わされる化合物とを反応させることを特徴とする式【I^b】

30 【化28】

【0010】(6) 式【I^c】

【化29】



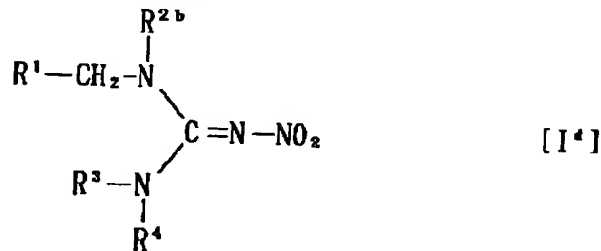
〔式中の記号は前記と同意義を示す。〕で表わされる化合物またはその塩と、式



〔式中、 R^{2b} は R^2 と同意義を、 Y は脱離基を示す。〕

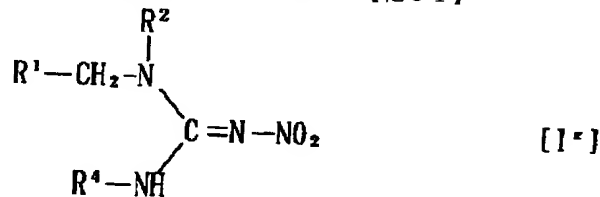
〔式中の記号は前記と同意義を示す。〕で表わされる化合物とを反応させることを特徴とする式 [I^a]

【化30】



〔式中の記号は前記と同意義を示す。〕で表わされる置換ニトログアニジン誘導体またはその塩の製造方法、

※【0011】(7) 式 [I^a]
※【化31】



〔式中の記号は前記と同意義を示す。〕で表わされる化合物またはその塩と、式



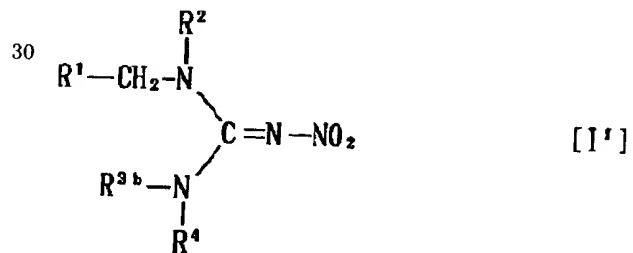
〔式中、 R^{3b} は置換されていてもよい（但し、結合位置でのオキソ置換を除く）炭化水素基、硫黄原子を介する基、リン原子を介する基、シアノ基、 $-\text{CO}-\text{R}^9$

⁹（式中、 R^9 は水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示す。）

、 $-\text{CO}-\text{OR}^{10}$ （式中、 R^{10} は置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示す。）

、または $-\text{CO}-\text{NR}^{11}\text{R}^{12}$ （式中、 R^{11} 及び R^{12} は同一または相異なりそれぞれ独立に水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示すか、 R^{11} 及び R^{12} は一緒になって隣接する窒素原子と共に環状アミノ基を形成してもよい。）を、 Y は脱離基を示す。〕で表わされる化合物またはその塩とを反応させることを特徴とする式 [I^b]

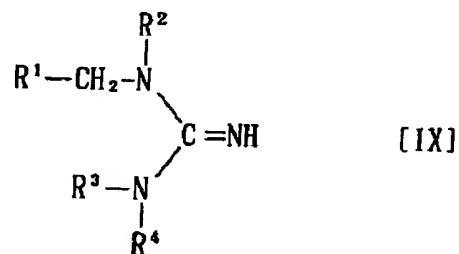
【化32】



〔式中の記号は前記と同意義を示す。〕で表わされる置換ニトログアニジン誘導体またはその塩の製造方法、

【0012】(8) 式 [IX]

【化33】

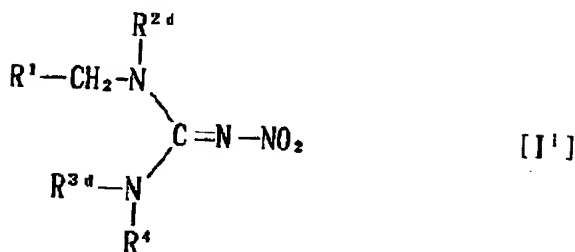


〔式中の記号は前記と同意義を示す。〕で表わされる化合物またはその塩と、ニトロ化剤とを反応させることを

特徴とする式〔I〕で表わされる置換ニトログアニジン誘導体またはその塩の製造方法、

【0013】(9) 式〔I¹〕

【化34】



〔式中、R¹およびR⁴は前記と同意義を、R^{2d}は硫黄原子を介する基、リン原子を介する基、シアノ基、-CO-OR⁶（式中、R⁶は置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示す。））、または-CO-NR⁷R⁸（式中、R⁷及びR⁸は同一または相異なりそれぞれ独立に水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示すか、R⁷及びR⁸は一緒になって隣接する窒素原子と共に環状アミノ基を形成してもよい。）を、R^{3d}は水素原子、置換されていてもよい（但し、結合位置でのオキソ置換を除く）炭化水素基、硫黄原子*

*を介する基、リン原子を介する基、シアノ基、-CO-R⁹（式中、R⁹は水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示す。））、-CO-OR¹⁰（式中、R¹⁰は置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示す。））、または-CO-NR¹¹R¹²（式中、R¹¹及びR¹²は同一または相異なりそれぞれ独立に水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示すか、R¹¹及びR¹²は一緒になって隣接する窒素原子と共に環状アミノ基を形成してもよい。）を示す。但し、R^{2d}及びR^{3d}のうちの少なくとも一つは、それぞれ-CO-OR⁶または-CO-OR¹⁰の反応性エステルである。〕

で表わされる化合物またはその塩と、式

R⁷R⁸NH

〔X〕

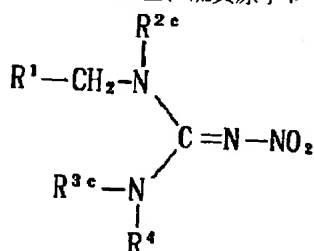
または R¹¹R¹²NH

〔X〕

〔式中の記号は前記と同意義を示す。〕で表わされる化合物またはその塩とを反応させることを特徴とする式

【0014】

【化3】



〔I¹〕

〔式中、R¹およびR⁴は前記と同意義を示し、R^{2c}は硫黄原子を介する基、リン原子を介する基、シアノ基、-CO-OR⁶（式中、R⁶は置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示す。））、または-CO-NR⁷R⁸（式中、R⁷及びR⁸は同一または相異なりそれぞれ独立に水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示すか、R⁷及びR⁸は一緒になって隣接する窒素原子と共に環状アミノ基を形成してもよい。）を、R^{3c}は水素原子、置換されていてもよい（但し、結合位置でのオキソ置換を除く）炭化水素基、硫黄原子を介する基、リン原子を介する基、シアノ基、-CO-R⁹（式中、R⁹は水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示す。））、-CO-OR¹⁰（式中、R¹⁰は置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示す。））、

または-CO-NR¹¹R¹²（式中、R¹¹及びR¹²は同一または相異なりそれぞれ独立に水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示すか、R¹¹及びR¹²は一緒になって隣接する窒素原子と共に環状アミノ基を形成してもよい。）を示し、R⁴は水素原子または低級アルキル基を示す。但し、R^{2c}及びR^{3c}のうちの少なくとも一つは、前記と同意義の置換されていてもよいアミノカルボニル基である。〕で表わされる置換ニトログアニジン誘導体またはその塩の製造方法、及び

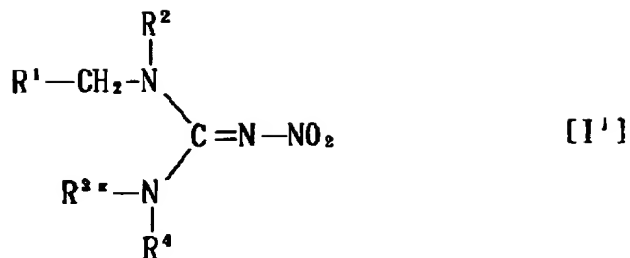
（10） 式〔I〕で表わされる置換ニトログアニジン誘導体またはその塩を適用する有害生物、特に有害虫の防除あるいは駆除方法に関する。

【0015】本発明の化合物のうち、式〔I¹〕

【化36】

21

22

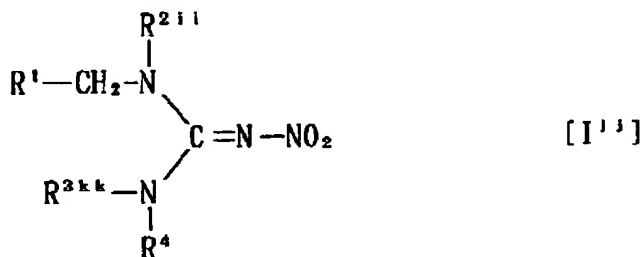


〔式中、 R^1 は置換されていてもよい複素環基を、 R^2 は硫黄原子を介する基、リン原子を介する基、シアノ基、 $-CO-OR^6$ （式中、 R^6 は置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示す。）、または $-CO-NR^7R^8$ （式中、 R^7 及び R^8 は同一または相異なりそれぞれ独立に水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示すか、 R^7 及び R^8 は一緒になって隣接する窒素原子と共に環状アミノ基を形成してもよい。）*

10 *を、 R^3 は水素原子または置換されていてもよい（但し、結合位置でのオキソ置換を除く）炭化水素基を示し、 R^4 は水素原子または低級アルキル基を示す。〕で表わされる置換ニトログアニジン誘導体またはその塩は大変有用なものである。

【0016】その式 [I'] の化合物のうち、式 [I']

【化37】



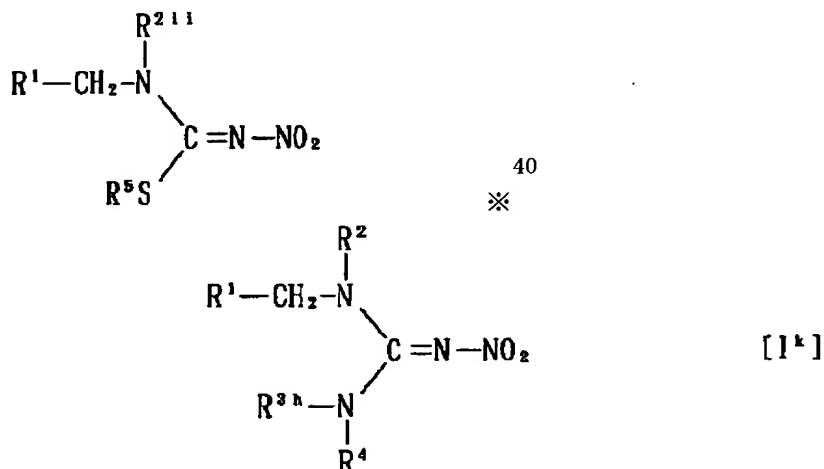
〔式中、 R^1 および R^4 は前記と同意義を示し、 R^{211} はメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等の C_2-7 アルコキシカルボニル基を、 R^{3kk} は水素原子またはメチル基、エチル基、プロピル基等の C_1-4 アルキル基を示す。〕で表わされる置換ニトログ

30 ※〔式中、 R^1 、 R^{211} および R^5 は前記と同意義を示す。〕で表わされる化合物またはその塩と、式 $R^{3kk}-NH-R^4$

〔式中、 R^{3kk} および R^4 は前記と同意義を示す。〕で表わされる化合物またはその塩とを反応させることにより製造することができる。

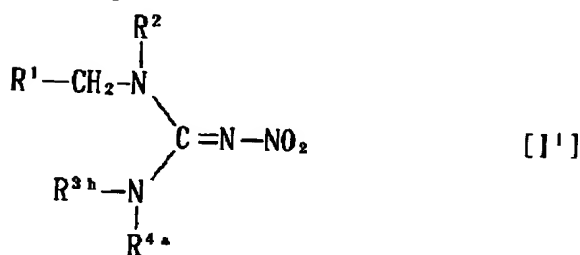
【0018】また、本発明の化合物のうち、式 [I*]

【化39】



〔式中、 R^1 は置換されていてもよい複素環基を、 R^2 50 は硫黄原子を介する基、リン原子を介する基、シアノ

【化 4 0】



【0020】上記式中、 R^1 は置換されていてもよい複素環基を示す。 R^1 で示される複素環基は、異なる2種以上の原子を含有する環状基であり、例えば酸素原子、硫黄原子、窒素原子などのヘテロ原子を1～5個含む5～8員環またはその縮合環などが用いられ、その具体例としては、例えば2-または3-チエニル、2-または3-フリル、2-または3-ピロリル、2-, 3-または4-ピリジル、2-, 4-または5-オキサゾリル、2-, 4-または5-チアゾリル、3-, 4-または5-ピラゾリル、2-, 4-または5-イミダゾリル、3-, 4-または5-イソオキサゾリル、3-, 4-または5-イソチアゾリル、3-または5-(1, 2, 4-オキサジアゾリル)、1, 3, 4-オキサジアゾリル、3-または5-(1, 2, 4-チアジアゾリル)、1, 3, 4-チアジアゾリル、4-または5-(1, 2, 3-チアジアゾリル)、1, 2, 5-チアジアゾリル、1, 2, 3-トリアゾリル、1, 2, 4-トリアゾリル

【0021】これらR¹で示される複素環基は、同一または相異なる置換基を1~5個(好ましくは1個)有していてもよく、このような置換基としては、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、ペンタデシル等の炭素数1~15のアルキル基、例えばシクロプロピル、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル等の炭素数3~10のシクロアルキル基、例えばビニル、アリル、2-メチルアリル、2-ブテニル、3-ブテニル、3-オクテニル等の炭素数2~10のアルケニル基、例えばエチニル、2-プロピニル、2-ヘキシニル等の炭素数2~10のアルキニル基、例えばシクロプロペニル、シクロペンテニル、シクロヘクセニル等の炭素数3~10のシクロアルケニル基、例えばフェニル、ナフチル等の炭素数6~10のアリール基、例えばベンジル、フェニルエチル等のフェニルアルキル基等の炭素数7~10のアラルキル基、ニトロ基、水酸基、メルカプト基、オキソ基、チオキソ基、シアノ基、カルバモイル基、カルボキシ基、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル等の炭素数1~4のアルコキシカルボニル基、スルホ基(-SO₃H)、例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素等のハロゲン原子、例えばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、s-ブトキシ、t-ブトキシ等の炭素数1~4のアルコキシ基、例えばフェノキシ等の炭素数6~10のアリールオキシ基、例えばメチルチオ、エチルチオ、n-プロピルチオ、イソプロピルチオ、ブチルチオ、イ

ソブチルチオ、s-ブチルチオ、t-ブチルチオ等の炭素数1~4のアルキルチオ基、例えばフェニルチオ等の炭素数6~10のアリールチオ基、例えばメチルスルフィニル、エチルスルフィニル等の炭素数1~4のアルキルスルフィニル基、例えばフェニルスルフィニル等の炭素数6~10のアリールスルフィニル基、例えばメチルスルホニル、エチルスルホニル等の炭素数1~4のアルキルスルホニル基、例えばフェニルスルホニル等の炭素数6~10のアリールスルホニル基、アミノ基、例えばアセチルアミノ、プロピオンアミノ等のアルカノイルアミノ基等の炭素数2~6のアシルアミノ基、例えばメチルアミノ、エチルアミノ、n-プロピルアミノ、イソプロピルアミノ、n-ブチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ等のモノまたはジ炭素数1~4のアルキルアミノ基、例えばシクロヘキシルアミノ等の炭素数3~6のシクロアルキルアミノ基、例えばアニリン等の炭素数6~10のアリールアミノ基、例えばアセチル等のアルカノイル基等の炭素数2~4のアシル基、例えばベンゾイル等の炭素数6~10のアリールカルボニル基、例えば2-または3-チエニル、2-または3-フリル、3-, 4-または5-ピラゾリル、2-, 4-または5-チアゾリル、3-, 4-または5-イソチアゾリル、2-, 4-または5-オキサゾリル、3-, 4-または5-イソオキサゾリル、2-, 4-または5-イミダゾリル、1, 2, 3-または1, 2, 4-トリアゾリル、1Hまたは2H-テトラゾリル、2-, 3-または4-ピリジル、2-, 4-または5-ピリミジニル、3-または4-ピリダジニル、キノリル、イソキノリル、インドリル等の酸素原子、硫黄原子、窒素原子から選ばれたヘテロ原子を1~4個含む5~6員複素環基から選ばれる1~5個が用いられる。

【0022】これらの置換基が、例えばC₆₋₁₀アリール基、C₇₋₁₀アラールキル基、C₃₋₁₀シクロアルキル基、C₃₋₁₀シクロアルケニル基、C₆₋₁₀アリールオキシ基、C₆₋₁₀アリールチオ基、C₆₋₁₀アリールスルフィニル基、C₆₋₁₀アリールスルホニル基、C₆₋₁₀アリールアミノ基、複素環基等である場合にはさらに上記のようなハロゲン原子、水酸基、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、s-ブチル、t-ブチル等の炭素数1~4のアルキル基、例えばビニル、アリル、2-メチルアリル等の炭素数2~4のアルケニル基、例えばエチニル、2-プロピニル等の炭素数2~4のアルキニル基、炭素数6~10のアリール基、炭素数1~4のアルコキシ基、フェノキシ基、炭素数1~4のアルキルチオ基、フェニルチオ基等で1~5個置換されていてもよく、また置換基がC₁₋₁₅アルキル基、C₂₋₁₀アルケニル基、C₂₋₁₀アルキニル基、C₁₋₄アルコキシ基、C₁₋₄アルキルチオ基、C₁₋₄アルキルスルフィニル基、C₁₋₄アルキルスルホニル基、アミ

ノ基、モノまたはジC₁₋₄アルキルアミノ基、C₃₋₆シクロアルキルアミノ基、C₆₋₁₀アリールアミノ基等である場合にはさらに上記のようなハロゲン原子、水酸基、炭素数1~4のアルコキシ基、炭素数1~4のアルキルチオ基等で1~5個置換されていてもよい。R¹の好ましい例としては、例えば1個または2個のハロゲン原子で置換されていてもよいピリジル、チアゾリル等の5または6員含窒素複素環である。

【0023】R³、R^{3a}、R^{3b}、R^{3c}、R^{3d}、R^{3e}、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²で示される「置換されていてもよい炭化水素基」の炭化水素基としては、例えばR¹の置換基として前述したC₁₋₁₅アルキル基、C₃₋₁₀シクロアルキル基、C₂₋₁₀アルケニル基、C₂₋₁₀アルキニル基、C₃₋₁₀シクロアルケニル基、C₆₋₁₀アリール基、C₇₋₁₀アラールキル基等が用いられる。また「置換されていてもよい炭化水素基」の置換基としては、R¹で示される複素環基の置換基として前述したもの等が用いられる。

【0024】R⁶、R⁷、R⁸、R⁹、R¹⁰、R¹¹及びR¹²で示される「置換されていてもよい複素環基」の複素環基としては、例えばR¹の置換基として前述したもの等が用いられる。またこの「置換されていてもよい複素環基」の置換基としては、R¹で示される複素環基の置換基として前述したもの等が用いられる。またR²、R^{2a}、R^{2b}、R^{2c}、R^{2d}、R^{2e}、R^{2f}、R³、R^{3b}、R^{3c}及びR^{3d}で示される「イオウ原子を介する基」としては、例えば、-S(O)_n-R¹³（式中、nは0、1または2を示し、R¹³は炭化水素基または複素環基を示す。）で表わされる基等が用いられる。R¹³で示される炭化水素基としては、例えばR¹の置換基として前述したもの等が用いられる。R¹³で示される複素環基としては、例えばR¹として前述したもの等が用いられる。R¹³で示される炭化水素基及び複素環基は、R¹の置換基として前述した置換基を1~5個有していてもよい。

【0025】またR²、R^{2a}、R^{2b}、R^{2c}、R^{2d}、R^{2e}、R^{2f}、R³、R^{3b}、R^{3c}及びR^{3d}で示される「リン原子を介する基」としては、例えば、-P(=O)R¹⁴R¹⁵（式中、R¹⁴及びR¹⁵は、同一または相異なりそれぞれ独立に水酸基、酸素原子を介して結合する炭化水素基、酸素原子を介して結合する複素環基、炭化水素基または複素環基を示す。）で表わされる基等が用いられる。式中のR¹⁴及びR¹⁵で示される炭化水素基部分は、例えばR¹の置換基として前述した炭化水素基等が用いられ、R¹⁴及びR¹⁵で示される複素環基部分は、例えばR¹として前述した複素環基等が用いられる。これらの炭化水素基部分及び複素環基部分は、R¹の置換基として前述した置換基を1~5個有していてもよい。

【0026】 R^7 及び R^8 が一緒になって隣接窒素原子と共に示す環状アミノ基としては、例えばアジリジノ、アゼチジノ、ピロリジノ、ピペラジノ、ピペリジノ、モルホリノ、チオモルホリノ基等が用いられる。これらの環状アミノ基は、メチル、エチル等の C_{1-4} アルキル基を1~4個置換基として有していてもよい。 R^{11} 及び R^{12} が一緒になって隣接窒素原子と共に示す環状アミノ基としては、例えばアジリジノ、アゼチジノ、ピロリジノ、ピペラジノ、ピペリジノ、モルホリノ、チオモルホリノ基等が用いられる。これらの環状アミノ基は、メチル、エチル等の C_{1-4} アルキル基を1~4個置換基として有していてもよい。

【0027】 R^2 の好ましい例としては、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、 n -プロポキシカルボニル基、 n -ヘキシルオキシカルボニル基等の C_{2-7} アルコキシカルボニル基、例えばフェノキシカルボニル基等の C_{7-12} アリールオキシカルボニル基、例えばベンジルオキシカルボニル基等の C_{8-13} アララルキルオキシカルボニル基、例えばメチルアミノカルボニル基、エチルアミノカルボニル基、プロピルアミノカルボニル基、 n -ヘキシルアミノカルボニル基等の C_{2-7} アルキルアミノカルボニル基、例えばジメチルアミノカルボニル基、ジエチルアミノカルボニル基、エチルメチルアミノカルボニル基等のジ- C_{1-4} アルキルアミノカルボニル基、例えばモルホリノカルボニル基、ピロリジノカルボニル基、ピペリジノカルボニル基等の環状アミノカルボニル基、例えばメタンスルホニル基、エタンスルホニル基等の C_{1-4} アルキルスルホニル基等である。特に好ましい R^2 の例としては、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、 n -プロポキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基等である。

【0028】 R^3 の好ましい例としては、例えば水素、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、 s -ブチル、 t -ブチル等の C_{1-4} アルキル基、例えばホルミル、アセチル、プロピオニル、 n -ブチリル、 i -ブチリル、ヘプタノイル等の C_{1-7} アシル基、例えばベンゾイル等の C_{7-12} アリールカルボニル基、例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、 n -プロポキシカルボニル基、 n -ヘキシルオキシカルボニル基等の C_{2-7} アルコキシカルボニル基、例えばフェノキシカルボニル基等の C_{7-12} アリールオキシカルボニル基、例えばベンジルオキシカルボニル基等の C_{8-13} アララルキルオキシカルボニル基、例えばメチルアミノカルボニル基、エチルアミノカルボニル基、プロピルアミノカルボニル基、 n -ヘキシルアミノカルボニル基等の C_{2-7} アルキルアミノカルボニル基、例えばジメチルアミノカルボニル基、ジエチルアミノカルボニル基、エチルメチルアミノカルボニル基等のジ- C_{1-4} アルキルアミノカルボニ

ル基、例えばモルホリノカルボニル基、ピロリジノカルボニル基、ピペリジノカルボニル基等の環状アミノカルボニル基、例えばメタンスルホニル基、エタンスルホニル基等の C_{1-4} アルキルスルホニル基等である。例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル等の炭素数2~4のアルコキシカルボニル基等があげられる。特に好ましい R^3 の例としては、水素原子、あるいは例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、 s -ブチル、 t -ブチル等の C_{1-4} アルキル基があげられる。さらに好ましい R^3 の例としては、水素原子があげられる。

【0029】 R^4 及び R^4' で示される低級アルキル基としては、例えばメチル、エチル、 n -プロピル、 i -プロピル、 n -ブチル、 i -ブチル、 s -ブチル、 t -ブチル等の C_{1-4} アルキル基が用いられる。特に好ましい R^4 の例としては、水素原子、あるいは例えばメチル、エチル等の C_{1-2} アルキル基である。 R^5 は置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよいアシル基を示す。かかる炭化水素基としては、上述した例えば C_{1-10} アルキル基、 C_{7-12} アララルキル基等が用いられ、アシル基としては、例えば上述した C_{1-10} アシル基等が用いられる。またこれら炭化水素基または置換されていてもよいアシル基の置換基としては、 R^1 の置換基として前述した置換基を1~5個有していてもよい。 R^6 の好ましい例としては、例えばカルボキシ基、スルホ基($-SO_3H$)等で置換されていてもよい、メチル、エチル、プロピル、ブチル等の C_{1-4} アルキル基、例えばカルボキシ基、スルホ基($-SO_3H$)等で置換されていてもよい、ベンジル基等の C_{7-12} アララルキル基等である。

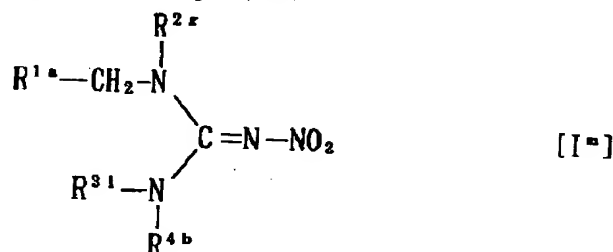
【0030】 R^2 及び R^3 の具体例は、既に上述したようなものであるが、これらのうちアミノカルボニル誘導体である目的化合物を得るのに有用なものの場合、 $-CO-OR^6$ 及び $-CO-OR^{10}$ で示される基としては、 $-OR^6$ あるいは $-OR^{10}$ として脱離しやすいものである。 R^6 及び R^{10} の好ましい例としては、1-クロロエチル等の1-ハロゲン- C_{1-4} アルキル基、例えば2, 4, 5-トリクロロフェニル、2, 3, 4, 5, 6-ペンタクロロフェニル等のポリハロゲンフェニル基等である。

【0031】 Y で示される脱離基としては、例えば塩素、臭素、ヨウ素、フッ素等のハロゲン原子、メタンスルホニルオキシ、エタンスルホニルオキシ、ブタンスルホニルオキシ、トリフルオロメタンスルホニルオキシ等のハロゲン(Cl、Br、F等)で1~3個置換されていてもよい炭素数1~4のアルキルスルホニルオキシ基、例えばベンゼンスルホニルオキシ、 p -トルエンスルホニルオキシ、 p -プロモベンゼンスルホニルオキシ、メシチレンスルホニルオキシ等のハロゲン(Cl、Br、F等)で1~4個置換されていてもよい炭素数6

～10のアリールスルホニルオキシ基等が用いられる。
Yの好ましい例としては、例えばクロロ、プロモ等のハ
ロゲン原子、例えばメタンスルホニルオキシ、トリフル
オロメタンスルホニルオキシ等のハロゲンで1～3個置
換されていてもよい炭素数1～4のアルキルスルホニル
オキシ基、例えばベンゼンスルホニルオキシ、p-トル*

*エンスルホニルオキシ等の炭素数6～10のアリールス
ルホニルオキシ基等である。

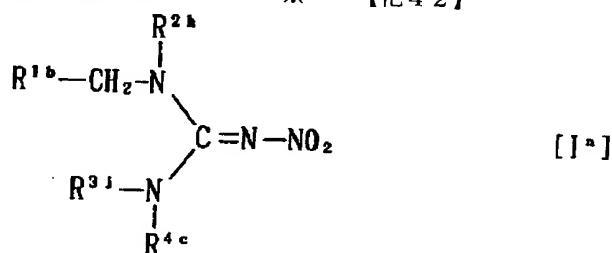
【0032】本発明の置換ニトログアニジン誘導体
〔I〕またはその塩の好ましい例としては、例えば式
【化41】



〔式中、R^{1a}はピリジル、ハロゲノピリジル、チアゾ
リル、またはハロゲノチアゾリルを、R^{2a}はC₂～7
アルコキシカルボニル基を、R^{3a}は水素原子、例えば
メチル、エチル、プロピル等のC₁～4アルキル基、ま
たはC₇～12アリールカルボニル基を示し、R^{4a}は
水素原子またはC₁～4アルキル基を示す。〕で表わさ
れる化合物またはその塩である。式〔I^m〕において、
R^{1a}は例えば3-ピリジル基を、例えば6-クロロ-※

※3-ピリジル基、6-プロモ-3-ピリジル基、5-ブ
ロモ-3-ピリジル基等のハロゲノピリジル基を、また
は2-クロロ-5-チアゾリル基、2-プロモ-5-チ
アゾリル基等のハロゲノチアゾリル基を示す。

【0033】本発明の置換ニトログアニジン誘導体
〔I〕またはその塩の更に好ましい例としては、例えば
式
【化42】



〔式中、R^{1b}はピリジル、ハロゲノピリジル、チアゾ
リル、またはハロゲノチアゾリルを、R^{2b}は例えばメ
トキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のC
2～7アルコキシカルボニル基を、R^{3b}は水素原子を
示し、R^{4b}はメチルまたはエチルを示す。〕で表わさ
れる化合物またはその塩である。式〔Iⁿ〕において、
R^{1b}は例えば6-クロロ-3-ピリジル基、6-プロ
モ-3-ピリジル基、5-プロモ-3-ピリジル基等の
ハロゲノピリジル基を、または2-クロロ-5-チアゾ
リル基、2-プロモ-5-チアゾリル基等のハロゲノチ
アゾリル基を示す。

【0034】置換ニトログアニジン誘導体〔I〕、〔I^a〕、〔I^b〕、〔I^c〕、〔I^d〕、〔I^e〕、〔I^f〕、〔I^g〕、〔I^h〕、〔Iⁱ〕、〔I^j〕、〔I^k〕、〔I^l〕、〔I^m〕及び〔Iⁿ〕の塩としては、
農薬化学上許容可能な塩であればよい。例えば塩酸、臭
化水素酸、ヨウ化水素酸、リン酸、硫酸、過塩素酸等の
無機酸の塩または、例えばギ酸、酢酸、酒石酸、リンゴ
酸、クエン酸、シュウ酸、コハク酸、安息香酸、ピクリ
ン酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸等の 50

有機酸の塩などが用いられてもよい。

【0035】置換ニトログアニジン誘導体〔I〕または
その塩を殺虫剤として使用するにあたっては、一般の農
薬の取り得る形態、即ち化合物〔I〕またはその塩の一
種または二種以上を有効成分として使用目的によって適
当な液体の担体に溶解させるか分散させ、または適当な
固体単体と混合させるか吸着させ、乳剤、油剤、水和
剤、粉剤、粒剤、錠剤、噴霧剤、軟膏等の剤型として使
用する。これらの製剤は必要ならば例えば乳化剤、懸濁
剤、展着剤、浸透剤、湿潤剤、粘着剤、安定剤等を添加
してもよく、自体公知の方法で調製することができる。

【0036】殺虫剤中の有効成分の含有割合は使用目的
によって異なるが、通常、乳剤、水和剤等は10～90
重量%程度が適当であり、油剤、粉剤等としては0.1
～10重量%程度が適当であり、粒剤としては1～20
重量%が適当であるが、使用目的によっては、これらの
濃度を適宜変更してもよい。乳剤、水和剤等は使用に際
して、水などで適宜希釈増量（例えば100～1000、
000倍）して散布する。

【0037】使用する液体担体（溶剤）としては、例え

ば水、アルコール類（例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール等）、ケトン類（例えば、アセトン、メチルエチルケトン等）、エーテル類（例えば、ジオキサン、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等）、脂肪族炭化水素類（例えば、ケロシン、灯油、燃料油、機械油等）、芳香族炭化水素類（例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、ソルベントナフサ、メチルナフタレン等）、ハロゲン化炭化水素類（例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素等）、酸アミド類（例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等）、エステル類（例えば、酢酸エチル、酢酸ブチル、脂肪酸グリセリンエステル等）、ニトリル類（例えば、アセトニトリル、プロピオニトリル等）等の溶媒が適当であり、これらは一種または二種以上を適当な割合で混合して適宜使用することができる。

【0038】固体担体（希釈・増量剤）としては、植物性粉末（例えば、大豆粉、タバコ粉、小麦粉、木粉等）、鉱物性粉末（例えば、カオリン、ベントナイト、酸性白土等のクレイ類、滑石粉、ロウ石粉等のタルク類、珪藻土、雲母粉等のシリカ類等）、アルミナ、硫黄粉末、活性炭等が用いられ、これらは一種または二種以上を適当な割合で混合して適宜使用することができる。

【0039】また軟膏基剤としては、例えばポリエチレングリコール、ペクチン、例えばモノステアリン酸グリセリンエステル等の高級脂肪酸の多価アルコールエステル、例えばメチルセルロース等のセルロース誘導体、アルギン酸ナトリウム、ベントナイト、高級アルコール、*30

*例えばグリセリン等の多価アルコール、ワセリン、白色ワセリン、流動パラフィン、豚脂、各種植物油、ラノリン、脱水ラノリン、硬化油、樹脂類等の一種または二種以上、あるいはこれらに下記に示す各種界面活性剤を添加したもの等が適宜使用される。乳化剤、展着剤、浸透剤、分散剤等として使用される界面活性剤としては、必要に応じて石鹸類、ポリオキシエチレンアルキルアールエーテル類〔例、ノイゲン（商品名）、イー・エー142（E・A142）（商品名）；第一工業製薬（株）製、ノナール（商品名）；東邦化学（株）製〕、アルキル硫酸塩類〔例、エマール10（商品名）、エマール40（商品名）；花王（株）製〕、アルキルスルホン酸塩類〔例、ネオゲン（商品名）、ネオゲンT（商品名）；第一工業製薬（株）製、ネオペレックス；花王（株）製〕、ポリエチレングリコールエーテル類〔例、ノニポール85（商品名）、ノニポール100（商品名）、ノニポール160（商品名）；三洋化成（株）製〕、多価アルコールエステル類〔例、トウィーン20（商品名）、トウィーン80（商品名）；花王（株）製〕等の非イオン系及びアニオン系界面活性剤が適宜用いられる。また、置換ニトログアニジン誘導体〔I〕またはその塩と、例えば他種の殺虫剤（ピレスロイド系殺虫剤、有機リン系殺虫剤、カルバメート系殺虫剤、天然殺虫剤など）、殺ダニ剤、殺線虫剤、除草剤、植物ホルモン剤、植物成長調節物質、殺菌剤（例えば銅系殺菌剤、有機塩素系殺菌剤、有機硫黄系殺菌剤、フェノール系殺菌剤など）、共力剤、誘引剤、忌避剤、色素、肥料等とを配合し、適宜使用することも可能である。

【0040】本発明化合物と混合して使用できる殺虫剤、殺ダニ剤、殺菌剤の代表例を以下に示す。

プロポクスル(propoxur)、イソプロカルブ(isoprocarb)、BPMC、キシリルカルブ(xylylcarb)、メトルカルブ(metolcarb)、XMC、エチオフェンカルブ(ethiofencarb)、カルバリル(carbaryl)、ピリミカーブ(pirimicarb)、ベンジオカルブ(bendiocarb)、カルボフラン(carbofuran)、フラチオカルブ(furathiocarb)、カルボスルファン(carbosulfan)、アミノスルフラン(aminosulfuran)

、メソミル(methomyl)、フェンチオン(fenthion)、フェニトロチオン(fenitrothion)、プロパホス(propaphos)、シアノホス(cyanophos)、プロチオホス(prothiofos)、スルプロホス(sulprofos)、プロフェノホス(profenofos)、EPN、シアノフェンホス(cyanofenphos)、アセフェート(acephate)、オキシデプロホス(oxxydeprofos)、ジスルホトン(disulfoton)、チオメトン(thiometon)、フェントエート(phenthoate)、マラソン(malathion)、ジメトエート(dimethoate)、バミドチオン(vamidothion)、メカルバム(mecarbam)、トリクロロホン(trichlorophon)、ネイルド(naled)、ジクロロホス(dichlorvos)、クロロフェンビンホス(chlorofenvinphos)、テトラクロロビンホス(tetrachlorvinphos)、モノクロトホス(monocrotophos)、ホサロン(phosalone)、ジアリホス(dialifos)、クロルピリホス-メチル(chlorpyrifos-methyl)、クロルピリホス(chlorpyrifos)、ピリミホス-メチル(pirimiphos-methyl)、ダイアジノン(diazinon)、エトリムホス(etrifos)、ピリダフェンチオン(pyridaphenthion)、キナルホス(quinalphos)、イソキサチオン(isoxathion)、メチダチオン(methidathion)、サリチオン(salithion)、シフルスリン(cyfluthrin)、パーメスリン(permethrin)、サイパーメスリン(cypermethrin)、デルタメスリン(deltamethrin)、シハロスリン(cyhalothrin)、フェンプロパスリン(fenpropathrin)、フェンバレレート(fenvalerate)、フルシスリネート(flucythrinate)、フルバリネート(flubalinate)、カルタップ(cartap)、チオシクラム(thiocyclam)、ブプロフェジン(buprofezin)、ジフルベンズロン(diflubenzuron)、エトフェンプロックス(ethofenprox)、フサライド(fthalide)、バリダマイシンA(validamycinA)、メプロニル(mepronil)、フルトラニル(flutolanil)、モンガード(商品名monguard)、ペンシクロン(pencycuron)、エジフェンホス(edifenphos)、イソプロチオラン(isoprothiolane)、トリシクラゾール(tricyclazole)、プロベナゾール(probenazole)、カスガマイシン(kasugamycin)、IBP、ベンスルタップ(bensultap)、ピラクロホス(pyraclophos)、フェリムゾン(ferimzon)、イミダクロプリド(imidacloprid)、ナイトンピラム(nitenpyram)、シグマ-サイパーメスリン(sigma-cypermethrin)、フィプロニル(fipronil)、シラノファン(silanophane)、ノバリュロン(novaluron)、ハイドロブレン(hydroprene)、フルフェンプロックス(flufenprox)、フェンビ

ラド又はテブフェンピラド(fenpyrad or tebufenpyrad)、フェノキシカーブ(fenoxycarb)、フェナザキン(fenazaquin)、クロルフルアズロン(chlorfluazuron)、ノームルト(nomolt)、ヘキサフルムロン(hexaflumuron)、フルフェノクスロン(flufenoxuron)、アラニカルブ(alanycarb)、ジアフェンチウロン(diafenthion)、クロフェンテジン(clofentezine)、フェンプロバトリン(fenpropathrin)、トラロメトリン(tralomethrin)、メトキサジアゾン(methoxadiazon)、フルアジナム(fluzinam)、オキメラノルア(okimeranolure)、クロルチオホス(chlorthiophos)、フォートレス(fortress)、レバミゾール(levamisol)、ジェノクロル(dienochlor)、クロエトカルブ(cloethocarb)、シクロプロトリン(cycloprothrin)、ベンフラカルブ(benfuracarb)、イソフェンホス(isofenphos)、アベルメクチン(avermectin)、ミルベマイシン(milbemycin)、フェノチオカルブ(fenothiocarb)、シロマジン(cyromazine)、フルシクロクスロン(flucycloxuron)、ブタチオホス(butathiofos)、フェンピロキシメート(fenpyroximate)、アクリナスリン(acrinathrin)、ベンフルスリン(benfluthrin)、ピリダベン(pyridaben)、ピリプロキシフェン(pyriproxyfen)、ヘキシチアゾクス(hexythiazox)、シクロプロトリン(cycloprothrin)、チェリトルア(cherrytlure)、スルフラミド(sulfluramid)、ダイアモルアー(diamolure)、チオジカルブ(thiodicarb)、フェンプロバスリン(fenpropathrin)、ピリプロキシフェン(pyriproxyfen)、ディアフェンチウロン(diafenthion)、フェナリモール(fenarimol)、フルピリミドール(flurprimidol)、フルオトリマゾール(fluotrimazole)、トリアジメホン(triadimafon)、トリアジメノール(triadimenol)、ジクロブタゾール(diclobutazol)、バクロブタゾール(paclobutazol)、ジニコナゾール(diniconazole)、ウニコナゾール(uniconazole)、トリフルミゾール(triflumizole)、プロピコナゾール(propiconazole)、フルトリアホル(flutriafol)、フルシラゾール(flusilazole)、ペンコナゾール(penconazole)、ブチオベート(butiobate)、プロクロラズ(prochloraz)、トリアペンセノール(teiapenthenol)、EDDP、ピロキュロン(pyroquilon)、クロベンチアゾン(chlobenthiazon)、ジネブ(zineb)、マネブ(maneb)、TPN、キャプタン(captan)、キャプタフォル(captafol)、ホルベット(folpet)、ジクロルフルアニド(dichlorfluand)、カルボキシシン(carboxin)

、オキシカルボキシシン(oxycarboxin)、ピラカルボリド(pyracarbolid)、メベニル(mebenil)、フルカルバニル(furcarbanil)、シクラフラミド(cyclafuramid)、ベノダニル(benodanil)、グラノバックス(granovax)、チアベンダゾール(thiabendazole)、フベリダゾール(fuberidazole)、ベノミル(benomyl)、チオファネート-メチル(thiophanate-methyl)、サイベンダゾール(cypendazole)、カーベンダジン(carbendazin)、ジクロゾリン(dichlozoline)、イプロジオン(iprodione)、ビンクロゾリン(vinclozolin)、プロシミドン(procymidone)、ミクロゾリン(myclozolin)、フタラキシル(ftalaxyl)、メタラキシル(metalaxyl)、オフレース(ofrace)、ベナラキシル(benalaxyl)、オキサデキシル(oxadixyl)、シプロフラム(cyprofuram)、トリデモルフ(tridemorph)、フェンプロピモルフ(fenpropimorph)、トリフォリン(triforine)、トリアリモル(triarimol)、フェナリモル(fenarimol)、ビイテタノール(bitetanol)、イマザリル(imazalil)、エタコナゾール(etaconazole)、パクロブトラゾール(paclobutrazol)、フェナプロニル(phenapronil)、トリフルミゾール(triflumizole)、ビニコナゾール(viniconazole)、エチリモル(ethirimol)、ジメチリモル(dimethirimol)、フルオロイミド(fluoroimide)、ヒメキサゾール(hymexazol)、エタゾール(ethazol)、プロキシクロル(proxychlor)、ピラゾホス(pyrazophos)、プロチオカーブ(prothiocarb)、アリエッティ(aliette)、フェンプロピディン(fenpropidin)、フラペナゾール(flapenazole)、ピリフェノックス(pyrifenox)、ジエトフェンカルブ(diethofencarb)、ピパニピリム(pipanipirim)、クロジラコン(clozylacon)、ジフェノコナゾール(difenoconazole)、ジメトモルフ(dimethomorph)、フェンピクロニル(fenpiclonil)、チシオフエン(thicyofen)、ブロムコナゾール(bromuconazole)、オプス(商品名, opus)、イブコナゾール(ipconazole)、ジメトコナゾール(dimetconazole)、ミクロブタニル(myclobutanil)、ミソチアゾール(myxothiazol)、チオイミコナゾール(thioimiconazole)、ザリラミド(zarilamid)、メトスルホバックス(metsulfovax)、ヘキサコナゾール(hexaconazole)、クインコナゾール(quinconazole)、テクロフタラム(tecloftalam)、トルクロホスメチル(tolclofos-methyl)、フェンプロピディン(fenpropidin)、トリクラミド(triclanide)、フルスルファミド(flusulfamide)、ベフラン(befran)、シプロコナゾール(cyproconazole)、テクロフタラム(tecloftalam)、フルコナゾール-シス(furconazole-cis)、フェネサニル(fenethanil)、ジメフルアゾール(dimefluazole)、エチルトリアノール(ethyltrianol)、テブコナゾール(tebuconazole)、オキシソリニック酸(oxolinic acid) 等。

【0041】置換ニトログアニジン誘導体〔I〕及びその塩は、衛生害虫、動植物寄生昆虫の防除に有効であつて、害虫の寄生する動植物に直接散布するなど、昆虫に直接接触させることによって強い殺虫作用を示すが、よ

り特徴のある性質としては、薬剤を根、葉、茎等から植物に一旦吸収させた後、あるいは種子にコーティングして成育し、この植物を害虫が吸汁、咀嚼あるいはこれに接触することによつても強い殺虫作用を示す点にある。

このような性質は吸汁性、咬食性の昆虫を駆除するために有利である。また化合物〔I〕及びその塩は植物に対する薬害も少なく、かつ魚類に対する毒性も低いなど、*

*衛生用、園芸用、農業用害虫防除剤として安全かつ有利な性質を合わせ持っている。

【0042】

置換ニトログアニジン誘導体〔I〕またはその塩を含有する製剤は、具体的には、例えばナガメ(*Eurydema rugosum*)、イネクロカメムシ(*Scotinophara lurida*)、ホソヘリカメムシ(*Riptortus clavatus*)、ナシグンバイ(*Stephanitis nashi*)、ヒメトビウンカ(*Laodelphax striatellus*)、トビイロウンカ(*Nilaparvata lugens*)、ツマグロヨコバイ(*Nephotettix cincticeps*)、ヤノネカイガラムシ(*Unaspis yanonensis*)、ダイズアブラムシ(*Aphis glycines*)、ニセダイコンアブラムシ(*Lipaphis erysimi*)、ダイコンアブラムシ(*Brevicoryne brassicae*)、ワタアブラムシ(*Aphis gossypii*)等の半翅目害虫、例えばハスモンヨトウ(*Spodoptera litura*)、コナガ(*Plutella xylostella*)、モンシロチョウ(*Pieris rapae crucivora*)、ニカメイガ(*Chilo suppressalis*)、タマナギンウワバ(*Autographa nigrisigna*)、タバコガ(*Helicoverpa assulta*)、アワヨトウ(*Pseudaletia separata*)、ヨトウガ(*Mamestra brassicae*)、リンゴコカクモンハマキ(*Adoxophyes orana fasciata*)、ワタノメイガ(*Notarcha derogata*)、コブノメイガ(*Cnaphalocrocis medinalis*)、ジャガイモガ(*Phthorimaea operculella*)等の鱗翅目害虫、例えばニジュウヤホシテントウ(*Epilachna vigintioctopunctata*)、ウリハムシ(*Aulacophora femoralis*)、キスジノミハムシ(*Phyllotreta striolata*)、イネドロオイムシ(*Oulema oryzae*)、イネゾウムシ(*Echinocnemus squameus*)等の甲虫目害虫、例えばイエバエ(*Musca domestica*)、アカイエカ(*Culex pipiens pallens*)、ウシアブ(*Tabanus trigonus*)、タマネギバエ(*Delia antiqua*)、タネバエ(*Delia platura*)等の双翅目害虫、例えばトノサマバッタ(*Locusta migratoria*)、ケラ(*Gryllotalpa africana*)等の直翅目害虫、例えばチャバネゴキブリ(*Blattella germanica*)、クロゴキブリ(*Periplaneta fuliginosa*)等のゴキブリ科害虫、例えばナミハダニ(*Tetranychus urticae*)、ミカンハダニ(*Panonychus citri*)、カンザワハダニ(*Tetranychus kanzawai*)、ニセナミハダニ(*Tetranychus cinnabarinus*)、リンゴハダニ(*Panonychus ulmi*)、ミカンサビダニ(*Aculops pelekassi*)等のダニ目害虫、例えばイネシンガレセンチュウ(*Aphelenchoides besseyi*)等の線虫類などの防除に特に有効である。

【0043】このようにして得られる本発明の殺虫剤は、毒性が極めて少なく安全で、優れた農薬である。そして本発明の殺虫剤は、従来の殺虫剤と同様の方法で用

いることができ、その結果従来品に比べ優れた効果を発揮することができる。例えば本発明の殺虫剤は、対象の害虫に対して例えば育苗箱処理、作物の茎葉散布、虫体

散布、水田の水中施用あるいは土壌処理などにより使用することができる。そしてその施用量は、施用時期、施用場所、施用方法等に応じて広範囲に変えることができるが、一般的にはヘクタール当り有効成分（置換ニトログアニジン誘導体〔I〕またはその塩）が0.3g～3,000g好ましくは50g～1,000gとなるように施用することが望ましい。また本発明の殺虫剤が水和剤である場合には、有効成分の最終濃度が0.1～1,000ppm好ましくは10～500ppmの範囲となるように希釈して使用すればよい。

【0044】置換ニトログアニジン誘導体〔I〕またはその塩は次のような方法（A）～（G）等によって製造することができる。下記の製法によって化合物〔I〕が遊離の化合物で得られる場合は、上記した様な塩に、また塩の形で得られる場合は遊離の化合物に、それぞれ常法に従って変換することができる。また化合物〔I〕に含まれる化合物が、他種の化合物〔I〕を製造する原料に用いられる時は遊離のままあるいは塩として用いてもよい。その他の原料が上記したような塩となりうる場合も同様に遊離のままのみならず塩として用いることができる。従って、下記の製法に用いられる原料化合物及び生成物については、その塩（例えば上記化合物〔I〕で述べたような酸との塩等）も含めるものとする。

【0045】（A）本発明においては、化合物〔I I〕またはその塩と化合物〔I I I〕で表されるアンモニア、第一アミンまたは第二アミンまたはその塩とを反応させることにより、ニトログアニジン誘導体〔I*〕またはその塩を製造することができる。本反応において、化合物〔I I〕のR⁵は例えばメチル、カルボキシメチル、スルホメチル、2-スルホエチル等のカルボキシル基、スルホ基等で置換されていてもよいC₁～C₄アルキル、2-カルボキシベンジル等のカルボキシル基、スルホ基等で置換されていてもよいベンジル基が特に好ましい。化合物〔I I〕またはその塩に対し、化合物〔I I I〕またはその塩は約0.8～2.0当量用いるのが好ましいが、反応に支障がない場合には約2.0～2.0当量程度用いてもよい。

【0046】反応は無溶媒で行ってもよいが、通常は適当な溶媒中で行われる。このような溶媒としては、例えば水、例えばメタノール、エタノール、n-プロパノール、イソプロパノール等のアルコール類、例えばベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、例えばジクロロメタン、クロロホルム、等のハロゲン化炭化水素類、例えばヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の飽和炭化水素類、例えばジエチルエーテル、テトラヒドロフラン（以下THFと略称する。）、ジオキサン等のエーテル類、例えばアセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、例えばアセトニトリル等のニトリル類、例えばジメチルスルホキシド（以下DMSOと略称する。）等のスルホキシド等、例えばN,N-ジメチルホルムア

ミド（以下DMFと略称する。）等の酸アミド類、例えば酢酸エチル等のエステル類、例えば酢酸、プロピオン酸等のカルボン酸類等が用いられる。これらの溶媒は単独で用いることもできるし、また必要に応じて二種またはそれ以上の多種類を適当な割合例えば1:1～1:10の割合で混合して用いてもよい。反応混合物が均一相でない場合には、例えばトリエチルベンジルアンモニウムクロリド、トリ-n-オクチルメチルアンモニウムクロリド、トリメチルデシルアンモニウムクロリド、テトラメチルアンモニウムプロミド等の四級アンモニウム塩やクラウンエーテル類等の相間移動触媒の存在下に反応を行ってもよい。

【0047】本反応は、塩基や、金属塩を0.01～1.0当量、好ましくは0.1～3当量加えることにより促進されてもよい。このような塩基としては、例えば炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウム、フェニルリチウム、ブチルリチウム、水酸化ナトリウム、水素化カリウム、ナトリウムメトキシド、ナトリウムエトキシド、金属ナトリウム、金属カリウム等の無機塩基、例えばトリエチルアミン、トリブチルアミン、N,N-ジメチルアニリン、ピリジン、ルチジン、コリジン、4-（ジメチルアミノ）ピリジン、1,8-ジアザビスクロ〔5,4,0〕ウンデセン-7（以下DBUと略称する。）等の有機塩基を用いることができる。上記有機塩基はそれ自体溶媒として用いることもできる。また金属塩として、塩化銅、臭化銅、酢酸銅、硫酸銅等の銅塩、塩化水銀、硝酸水銀、酢酸水銀等の水銀塩等を用いることができる。本反応の反応温度は通常、-50℃～150℃、好ましくは-20～100℃、反応時間は通常、10分～50時間、好ましくは1時間～20時間の範囲である。

【0048】（B）原料化合物〔I V〕またはその塩と化合物〔V〕またはその塩とを反応させることにより、化合物〔I〕またはその塩を製造することができる。化合物〔V〕のYで示される脱離基としては、例えば塩素、臭素等のハロゲン原子、例えばメタンスルホニルオキシ等の炭素数1～4のアルキルスルホニルオキシ基、例えばp-トルエンスルホニルオキシ等の炭素数6～10のアリールスルホニルオキシ基、例えばアセチロキシ、トリフルオロアセチルオキシ等のハロゲン等で1～3個置換されていてもよい炭素数1～4のアシルオキシ等が特に好ましい。

【0049】化合物〔I V〕に対し、化合物〔V〕は約0.8～1.5当量用いるのが好ましいが、反応に支障がない場合には大過剰用いてもよい。本反応は、塩基の存在下に行って反応を促進されてもよい。このような塩基としては、方法（A）で述べたようなもの等を用いることができる。塩基は化合物〔I V〕に対し0.5当量～大過剰量、好ましくは約0.8～1.5当量用いるこ

とができる。また塩基として有機塩基を用いる場合は、それ自体を溶媒とすることができる。また触媒量（化合物〔V〕に対し0.003～0.05モル当量）のセシウム塩（例えば塩化セシウム、フッ化セシウム、炭酸セシウム、酢酸セシウム等）を加えて反応を行うことにより収率が向上することがある。本反応は、通常、方法

（A）述べたような溶媒で行うのが好ましく、反応系が均一相でない場合には、方法（A）で述べたような相間移動触媒を用いてもよい。本反応の反応温度は通常、 -20°C ～ 150°C 、好ましくは 0°C ～ 80°C である。反応時間は通常、10分～50時間、好ましくは2時間～20時間の範囲である。

【0050】（C）化合物〔I^a〕またはその塩と化合物〔VI〕とを反応させることにより、化合物〔I^b〕またはその塩を製造することができる。本反応におけるYの好ましい例及び反応条件は、上記方法（B）で述べたと同様である。

【0051】（D）化合物〔I^a〕またはその塩と化合物〔VII〕とを反応させることにより、化合物

〔I^a〕またはその塩を製造することができる。本反応において、R^{2b}が置換されていてもよい炭化水素基またはシアノ基を表す場合、Yの好ましい例及び反応条件は、上記方法（B）で述べたと同様である。R^{2b}がイオウ原子またはリン原子を介する基、 $-\text{CO}-\text{OR}^a$ （式中、R^aは置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示す。）、または $-\text{CO}-\text{NR}^7\text{R}^8$ （式中、R⁷及びR⁸は同一または相異なりそれぞれ独立に水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示すか、R⁷及びR⁸は一緒になって隣接する窒素原子と共に環状アミノ基を形成してもよい。）を表す場合、自体公知の方法あるいはそれに準じた方法により行うことができる。該アルコキシカルボニル化反応、アリールオキシカルボニル化反応、アラキルオキシカルボニル化反応、複素環オキシカルボニル化反応、複素環－アルキルオキシカルボニル化反応に用いられる該反応試剤は、例えばR^aで表わされる基を含むオキシカルボニルハライド、炭酸エステル等が用いられる。該スルフェニル化反応、スルフィニル化反応、スルホン化反応に用いられる該反応試剤は、例えばR¹³で表わされる基を含むスルフェニルハライド、スルフィニルハライド、スルホンハライド、スルホン酸無水物等が用いられる。該ホスホリル化反応に用いられる該反応試剤は、例えばR¹⁴及びR¹⁵で表わされる基を含むホスホリルハライドが用いられる。

【0052】上記反応試剤のハライドにおけるハロゲンとしては、臭素、塩素が特に好ましい。用いられる試薬の量としては、原料に対し当モル以上、好ましくは約1～5モル当量である。これらの反応に用いられる溶媒としては、化合物〔I^a〕と各反応試薬を溶解するもので

あればよいが、好ましくはジクロロメタン、クロロホルム、ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、N、N－ジメチルホルムアミド、N、N－ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホロトリアミド、ピリジン、アセトニトリル等が用いられる。本反応の反応温度は、約 -50°C ないし 150°C であり、反応時間は、約0.1～48時間である。また本反応系中に、トリエチルアミン、ジメチルアミノピリジン、ピリジン、N、N－ジメチルアニリン、N、N－ジエチルアニリン等のアミン類および水素化ナトリウム、水素化カリウム、ナトリウムアミド、n－ブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド等を共存させることによって反応時間を短縮し、副反応を抑制して収率を向上することができる。

【0053】（E）化合物〔I^a〕またはその塩と化合物〔VII〕とを反応させることにより、化合物〔I^a〕またはその塩を製造することができる。本反応において、R^{3b}が置換されていてもよい炭化水素基またはシアノ基を表す場合、Yの好ましい例及び反応条件は、上記方法（B）で述べたと同様である。R^{3b}が $-\text{CO}-\text{R}^9$ 、 $-\text{CO}-\text{OR}^{10}$ 、 $-\text{CONR}^{11}\text{R}^{12}$ 、またはイオウ原子またはリン原子を介する基を表す場合、自体公知の方法あるいはそれに準じた方法により行うことができる。該アシル化反応に用いられるアシル化剤としては、例えばR⁹で表わされる基を含むアシルハライド、（混合）酸無水物等が用いられる。該アルコキシカルボニル化反応、アリールオキシカルボニル化反応、アラキルオキシカルボニル化反応、複素環オキシカルボニル化反応、複素環－アルキルオキシカルボニル化反応に用いられる該反応試剤は、例えばR¹⁰で表わされる基を含むオキシカルボニルハライド、炭酸エステル等が用いられる。該スルフェニル化反応、スルフィニル化反応、スルホン化反応に用いられる該反応試剤は、例えばR¹³で表わされる基を含むスルフェニルハライド、スルフィニルハライド、スルホンハライド、スルホン酸無水物等が用いられる。該ホスホリル化反応に用いられる該反応試剤は、例えばR¹⁴及びR¹⁵で表わされる基を含むホスホリルハライドが用いられる。

【0054】上記反応試剤のハライドにおけるハロゲンとしては、臭素、塩素が特に好ましい。用いられる試薬の量としては、原料に対し当モル以上、好ましくは約1～5モル当量である。これらの反応に用いられる溶媒としては、化合物〔I^a〕と各反応試薬を溶解するものであればよいが、好ましくはジクロロメタン、クロロホルム、ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、N、N－ジメチルホルムアミド、N、N－ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホロトリアミド、ピリジン、アセトニトリル等が用いられる。本反応の反応温度は、約 -50°C ないし 150°C であり、反応時間は、約0.1～48時間である。ま

た本反応系中に、トリエチルアミン、ジメチルアミノピリジン、ピリジン、N, N-ジメチルアニリン、N, N-ジエチルアニリン等のアミン類および水素化ナトリウム、水素化カリウム、ナトリウムアミド、n-ブチルリチウム、リチウムジイソプロピルアミド等を共存させることによって反応時間を短縮し、副反応を抑制して収率を向上することができる。

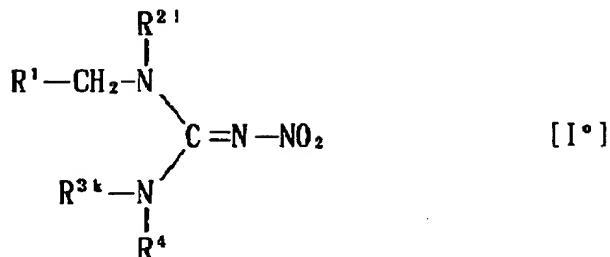
【0055】(F) 化合物 [IX] またはその塩をニトロ化することにより、化合物 [I] またはその塩を製造することができる。ニトロ化剤としては、60~100%硝酸が常用されるが、例えば、硝酸ナトリウム、硝酸カリウム等の硝酸アルカリ金属塩、例えば、硝酸エチル、硝酸アミル等の硝酸アルキルエステル、ニトロニウムテトラフルオロボレート (NO_2BF_4)、ニトロニウムトリフルオロメタンスルホナート ($\text{NO}_2\text{CF}_3\text{SO}_3$) 等を用いてもよい。ニトロ化剤は、化合物 [IX] またはその塩に対し1.0~2.0当量程度用いることができるが、好ましくは硝酸を用いた場合で2.0~1.0当量である。本反応は無溶媒で行ってもよいが、通常は硫酸、酢酸、無水酢酸、無水トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸等を溶媒として行われる。場合によっては、方法(A)で述べたような溶媒あるいはこれらの混合物を用いてもよい。本反応の反応温度は、-50℃~100℃であり、反応時間は、10分~10時間であるが、好ましくはそれぞれ-20℃~60℃、30分~2時間である。

【0056】(G) 化合物 [I¹] またはその塩と化合物 [X] または化合物 [XI] とを反応させることにより、化合物 [I¹] またはその塩を製造することができる。化合物 [I¹] の好ましい例としては、R^{2a} 及び R^{3a} の少なくとも一つが、-CO-OR^{1a} (式中、-OR^{1a} は脱離しやすいもの) で表される反応性エステル基であるものがあげられる。R^{1a} の好ましい例としては、1-クロロエチル等の1-ハロゲン-C₁₋₄-アルキル基、例えば2, 4, 5-トリクロロフェニル、2, 3, 4, 5, 6-ペンタクロロフェニル等のポリハロゲンフェニル基等である。反応は、有機溶媒中で好適に行われ(水を共存させてもよい)、溶媒としては、ジクロロメタン、クロロホルム、1, 2-ジクロロエタン、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、アセトニトリル等を挙げることができる。用いる化合物 [X] または化合物 [XI] の量は、約1~20モル当量が好適であり、反応温度、反応時間は、化合物 [X] または化合物 [XI] の種類によって異なるが、各々約0℃~100℃、約1分~168時間である。

【0057】このようにして得られる化合物 [I] またはその塩は公知の手段、例えば濃縮、減圧濃縮、蒸留、分留、溶媒抽出、液性変換、転溶、クロマトグラフィ、結晶化、再結晶等により、単離精製することができる。

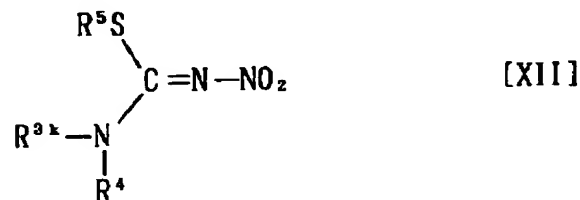
【0058】式 [I⁰]

【化43】



〔式中、R¹は前記と同意義を、R²は水素原子、置換されていてもよい炭化水素基を、R³はホルミル基及びアセチル基以外のカルボニル基を介する基、硫黄原子を介する基、リン原子を介する基、またはシアノ基を示し、R⁴は前記と同意義を示す。〕で表わされる置換ニトログアニジン誘導体またはその塩は、式 [XII]

【化44】



〔式中、R³、R⁴及びR⁵は前記と同意義を示す。〕で表わされる化合物またはその塩と、式 [XIII]



〔式中、R¹及びR²は前記と同意義を示す。〕で表わされる化合物またはその塩とを反応させることにより製造される。

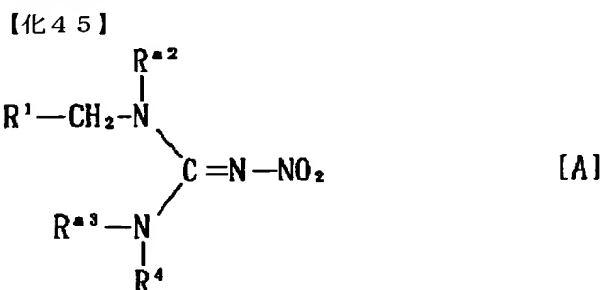
【0059】出発化合物 [XII] またはその塩は、化合物 [XIII] またはその塩と反応させることにより、置換ニトログアニジン誘導体 [I⁰] を与える。本反応におけるR⁵の好ましい例及び反応条件は、上記方法(A)で述べたと同様である。上記発明方法の原料として使用される化合物 [I] 及び [XI] またはその塩は、欧州特許公開第0, 376, 279/1990号に記載の化合物を、発明の製造法(D)及び(E)と同様の方法あるいはそれと類似の方法等で製造することができる。化合物 [I⁰]、[I¹]、及び [I¹] またはその塩は、本発明化合物 [I] またはその塩に含まれるので、既に述べた方法等によって製造することができる。

【0060】化合物 [III]、[X]、[XI] またはその塩は、例えば“サーベイ オブ オルガニック シンセシス (Survey of Organic Synthesis)” Wiley-Interscience (1970), Chapter 8, 「新実験化学講座」(丸善), 14-III巻, 1332~1399頁等に記載の方法あるいはそれと類似の方法等で製造す

ることができる。化合物〔XII〕またはその塩は、例えば“オルガニック ファンクショナルグループ プレパレーションズ (Organic Functional Group Preparations)”, Academic Press Vol 1, Chapter 13 (1968) 及び Vol 13, Chapter 10 (1972)、特開平2-171号、欧州特許公開第0,376,279/1990号等に記載の方法あるいはそれに準じた方法により製造することができる。化合物〔V〕またはその塩は、例えば“オルガニック ファンクショナル グループ プレパレーションズ (Organic Functional Group Preparations)”, Academic Press Vol 1, Chapter 6 (1968)、特開平2-171号等に記載の方法あるいはそれに準じた方法により製造することができる。

【0061】化合物〔VI〕、〔VII〕、〔VIII〕またはその塩は、例えば「新実験化学講座」(丸善)、14-I巻、307~450頁や同14~II巻、1104~1133頁等に記載の方法あるいはそれと類似の方法により製造することができる。化合物〔IV〕、〔IX〕またはその塩は、例えば“ロッドズ ケミストリーオブ カーボン コンパウンズ (Rodd's Chemistry of Carbon Compounds)”, 1巻、パートC、341~353頁、ケミカル レビューズ (Chemical Reviews), 51, 301 (1952) 等に記載の方法あるいはそれと類似の方法により製造することができる。

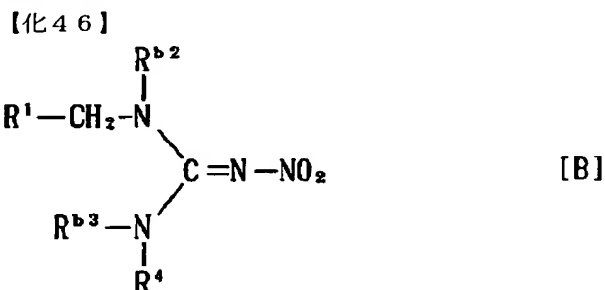
【0062】価値ある新規置換ニトログアニジン誘導体またはその塩としては、式〔A〕



〔式中、 R^1 は置換されていてもよい複素環基を、 $\text{R}^{\text{a}2}$ は水素原子、置換されていてもよい(但し、結合位置でのオキシ置換を除く)炭化水素基、または $-\text{CO}-\text{R}^{\text{a}2}$ (式中、 $\text{R}^{\text{a}2}$ は水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示す。)を、 $\text{R}^{\text{a}3}$ は硫黄原子を介する基、リン原子を介する基、シアノ基、または $-\text{CO}-\text{NR}^{\text{a}7}\text{R}^{\text{a}8}$ (式中、 $\text{R}^{\text{a}7}$ 及び $\text{R}^{\text{a}8}$ は同一または相異なりそれぞれ独立に水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示すか、 $\text{R}^{\text{a}7}$ 及び $\text{R}^{\text{a}8}$ は一緒になって隣接する窒素原子と共に環状アミノ

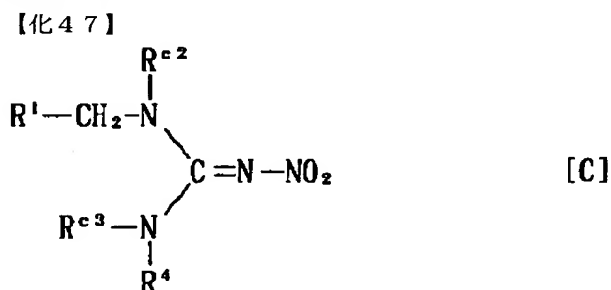
基を形成してもよい。)を示し、 R^4 は水素原子または低級アルキル基を示す。〕で表わされる化合物またはその塩が挙げられ、それは意外にも非常に強い殺虫活性を有し、さらに毒性も低い。

【0063】別の価値ある新規置換ニトログアニジン誘導体またはその塩としては、式〔B〕



〔式中、 R^1 は置換されていてもよい複素環基を、 $\text{R}^{\text{b}2}$ は $-\text{CO}-\text{R}^{\text{b}2}$ (式中、 $\text{R}^{\text{b}2}$ は水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示す。)を、 $\text{R}^{\text{b}3}$ は水素原子、置換されていてもよい(但し、結合位置でのオキシ置換を除く)炭化水素基、 $-\text{CO}-\text{R}^{\text{b}3}$ (式中、 $\text{R}^{\text{b}3}$ は置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示す。)または $-\text{CO}-\text{OR}^{\text{b}3}$ (式中、 $\text{R}^{\text{b}3}$ は置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示す。)を示し、 R^4 は水素原子または低級アルキル基を示す。〕で表わされる化合物またはその塩が挙げられ、それは意外にも非常に強い殺虫活性を有し、さらに毒性も低い。

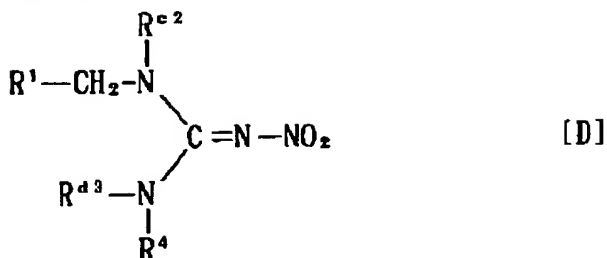
【0064】更に価値ある新規置換ニトログアニジン誘導体またはその塩としては、式〔C〕



〔式中、 R^1 は置換されていてもよい複素環基を、 $\text{R}^{\text{c}2}$ は $-\text{CO}-\text{R}^{\text{c}2}$ (式中、 $\text{R}^{\text{c}2}$ は水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示す。)を、 $\text{R}^{\text{c}3}$ は水素原子、または置換されていてもよい(但し、結合位置でのオキシ置換を除く)炭化水素基を示し、 R^4 は水素原子または低級アルキル基を示す。〕で表わされる化合物またはその塩が挙げられ、それは意外にも非常に強い殺虫活性を有し、さらに毒性も低い。

【0065】また更に価値ある新規置換ニトログアニジン誘導体またはその塩としては、式〔D〕

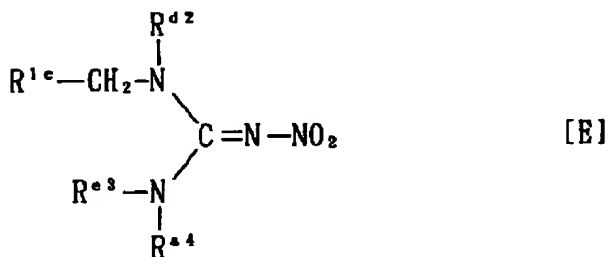
【化48】



〔式中、 R^1 は置換されていてもよい複素環基を、 R^{a2} は $-CO-R^{g2}$ （式中、 R^{g2} は水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示す。）を、 R^{d3} は水素原子を示し、 R^4 は水素原子または低級アルキル基を示す。〕で表わされる化合物またはその塩が挙げられ、それは意外にも非常に強い殺虫活性を有し、さらに毒性も低い。

【0066】上記化合物〔D〕のうち、好ましい化合物としては式

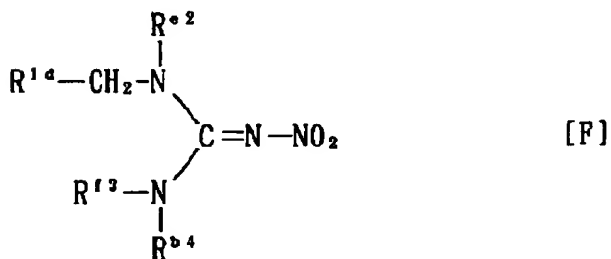
【化49】



〔式中、 R^{1c} はピリジル、ハロゲノピリジル、チアゾリル、またはハロゲノチアゾリルを、 R^{d2} は例えばホルミル基、アセチル基、プロピオニル基等のカルボン酸アシル基を、 R^{e3} は水素原子、例えばメチル、エチル、プロピル等の C_{1-4} アルキル基を示し、 R^{a4} は水素原子または例えばメチル、エチル、プロピル等の C_{1-4} アルキル基を示す。〕で表わされる化合物またはその塩である。ここにおいて、 R^{1c} は例えば6-クロロ-3-ピリジル基、6-ブロモ-3-ピリジル基、5-ブロモ-3-ピリジル基等のハロゲノピリジル基を、または2-クロロ-5-チアゾリル基、2-ブロモ-5-チアゾリル基等のハロゲノチアゾリル基を示す。

【0067】上記化合物〔D〕のうち、更に好ましい化合物としては式

【化50】



〔式中、 R^{1d} はピリジル、ハロゲノピリジル、チアゾリル、またはハロゲノチアゾリルを、 R^{a2} は例えばホルミル基、アセチル基、プロピオニル基等のカルボン酸アシル基を、 R^{13} は水素原子を示し、 R^{b4} は例えばメチル、エチル、プロピル等の C_{1-4} アルキル基を示す。〕で表わされる化合物またはその塩である。ここにおいて、 R^{1d} は例えば6-クロロ-3-ピリジル基、6-ブロモ-3-ピリジル基、5-ブロモ-3-ピリジル基等のハロゲノピリジル基を、または2-クロロ-5-チアゾリル基、2-ブロモ-5-チアゾリル基等のハロゲノチアゾリル基を示す。

【0068】 R^{a2} 、 R^{g2} 、 R^{g3} 、 R^{g4} 、 R^{7a} 、 R^{8a} 、 R^{b3} 、 R^{c3} 及び R^{10a} で示される「置換されていてもよい炭化水素基」の炭化水素基としては、例えば R^1 の置換基として前述したもの等が用いられる。また R^{a2} 、 R^{g2} 、 R^{g3} 、 R^{g4} 、 R^{7a} 、 R^{8a} 、 R^{b3} 、 R^{c3} 及び R^{10a} で示される

「置換されていてもよい炭化水素基」の炭化水素基の置換基としては、 R^1 で示される複素環基の置換基として

前述したもの等が用いられる。 R^{g2} 、 R^{g3} 、 R^{g4} 、 R^{7a} 、 R^{8a} 及び R^{10a} で示される「置換されていてもよい複素環基」の複素環基としては、例えば R^1 の置換基として前述したもの等が用いられる。またこの R^{g2} 、 R^{g3} 、 R^{g4} 、 R^{7a} 、 R^{8a} 及び R^{10a} で示される「置換されていてもよい複素環基」の複素環基の置換基としては、 R^1 で示される複素環基の置換基として前述したもの等が用いられる。

【0069】また R^{a3} で示される「イオウ原子を介する基」としては、例えば R^2 及び R^3 の置換基として前述したもの等が用いられる。また R^{a3} で示される「リン原子を介する基」としては、例えば R^2 及び R^3 の置換基として前述したもの等が用いられる。置換ニトログアニジン誘導体〔A〕、〔B〕、〔C〕、〔D〕、

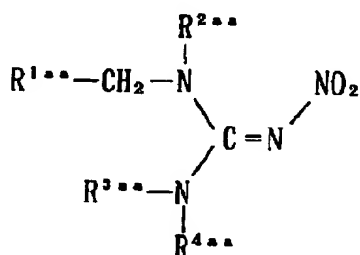
〔E〕、及び〔F〕の塩としては、農業化学上許容可能な塩であればよい。例えば塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、リン酸、硫酸、過塩素酸等の無機酸の塩または、例えばギ酸、酢酸、酒石酸、リンゴ酸、クエン酸、シュウ酸、コハク酸、安息香酸、ピクリン酸、メタンシルホン酸、p-トルエンシルホン酸等の有機酸の塩などが用いられてもよい。

【0070】置換ニトログアニジン誘導体〔A〕、〔B〕、〔C〕、〔D〕、〔E〕、及び〔F〕、またはその塩を殺虫剤として使用するにあたっては、化合物

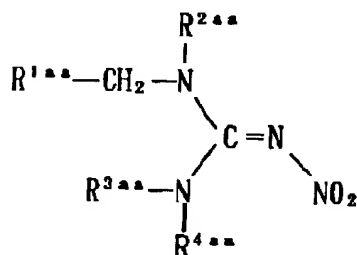
〔I〕に関して本明細書で述べたのと同様にして一般の農業の取り得る形態として使用する。これら置換ニトログアニジン誘導体またはその塩は本明細書で述べた方法〔A〕～〔G〕等によって製造することができる。置換ニトログアニジン誘導体が遊離の化合物で得られる場合は、上記した様な塩に、また塩の形で得られる場合は遊離の化合物に、それぞれ常法に従って変換することがで

きる。また置換ニトログアニジン誘導体に含まれる化合物が、他種の置換ニトログアニジン誘導体を製造する原料に用いられる時は遊離のままあるいは塩として用いてもよい。その他の原料が上記したような塩となりうる場合も同様に遊離のままのみならず塩として用いることができる。従って、上記の製法に用いられる原料化合物及び生成物については、その塩（例えば上記で述べたような酸との塩等）も含めるものとする。

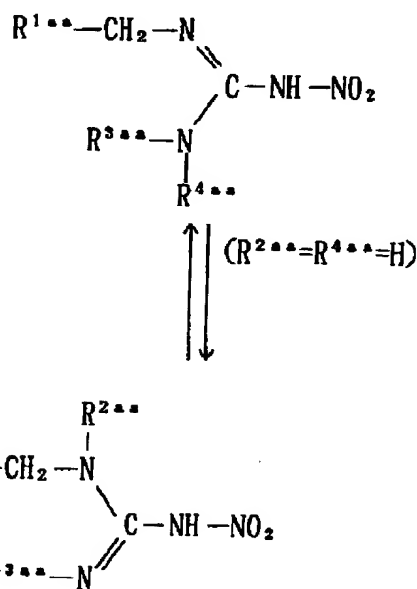
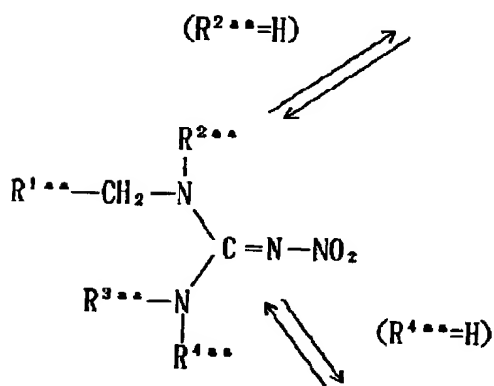
*



(シス) -[I]



(トランス) -[I]

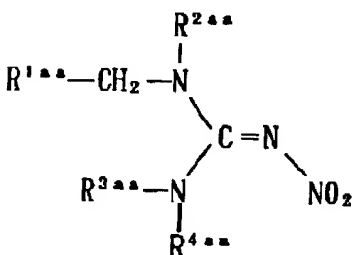


〔式中、 $\text{R}^{1\bullet\bullet}$ 、 $\text{R}^{3\bullet\bullet}$ 及び $\text{R}^{4\bullet\bullet}$ はそれぞれ R^1 、 R^3 及び R^4 で示したものと同意義を表し、 $\text{R}^{2\bullet\bullet}$ は水素原子、置換されていてもよい（但し、結合位置でのオキシ置換を除く）炭化水素基、硫黄原子を介する基、リン原子を介する基、シアノ基、 $-\text{CO}-\text{R}^{5\bullet\bullet}$ （式中、 $\text{R}^{5\bullet\bullet}$ は置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示す。）、 $-\text{CO}-\text{OR}^{6\bullet\bullet}$ （式中、 $\text{R}^{6\bullet\bullet}$ は置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示す。）、または $-\text{CO}-\text{NR}^{7\bullet\bullet}\text{R}^{8\bullet\bullet}$ （式中、 $\text{R}^{7\bullet\bullet}$ 及び $\text{R}^{8\bullet\bullet}$ は同一または相異なりそれぞれ独立に水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示すか、 R^{11} 及び R^{12} は一緒になって隣接する窒素原子と共に環状ア

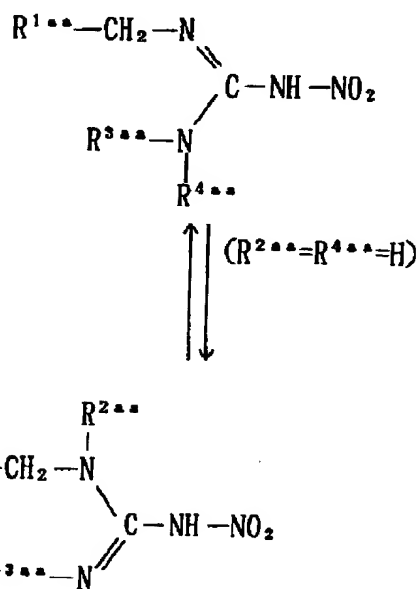
50

*【0071】置換ニトログアニジン誘導体またはその塩は、 NO_2 基に関してシス体とトランス体の立体異性体を生じ、 $\text{R}^{2\bullet\bullet}$ 、 $\text{R}^{3\bullet\bullet}$ 及び $\text{R}^{4\bullet\bullet}$ の少なくとも一つが水素原子の場合には、互変異性体を生じる場合がある。これら異性体のうちのいずれも、及びそれらの混合物も本発明化合物[I]またはその塩に含まれるものとする。

【化51】



(トランス) -[I]



ミノ基を形成してもよい。)を示す。]

【0072】

【作用】置換ニトログアニジン誘導体[I]及びその塩は、優れた殺虫作用を有しており、このことは次の試験例からも明らかである。

試験例1 トビイロウンカ (*Nilaparvata lugens*) に対する効果

育苗箱で育てた二葉期イネ苗の茎葉に、供試化合物（下記実施例で得られる化合物のNo. で示す。）5mgをトウィーン (tween) 20 (商品名) を含む0.5mlのアセトンで溶解し、3000倍希釈のダイン (武田薬品工業 (株) 製の展着剤) 水で所定濃度 (100ppm) としてスプレーガンで薬液10ml/ペーパーポットを散布した。試験管の底に水を入れ、ここに処理イ

ネ苗を入れた後、トビイロウンカ3齢幼虫10頭を放ち、アルミ栓をした。この試験管を25℃の恒温室に収容し、放虫7日後に死亡虫を数えた。死亡率は次式より計算し、結果を表-1に示した。

【0073】

【数1】

$$\text{死亡率 (\%)} = \frac{\text{死虫数}}{\text{放虫数}} \times 100$$

【表1】

表1

化合物 No.	死虫率 (%)
1	100
2	100
3	100
4	100
5	100
6	100
7	100
8	100
9	100
11	100
12	100
13	100
15	100
16	100
17	100
18	100
19	100
20	100
21	100
22	100
23	100
24	100
25	100
26	100
27	100

【表2】

表1 (続き)

化合物 No.	死虫率 (%)
28	100
29	100
30	100
31	100
32	100
33	100
34	100
35	100
36	100
37	100
38	100
39	100
40	100
41	100
42	100
43	100
44	100
45	100
46	100
47	100
48	100
49	100
50	100
51	100
52	100

【0074】

* * 【表3】

表1 (続き)

化合物 No.	死虫率 (%)
53	100
54	100
55	100

この表-1は、置換ニトログアニジン誘導体 [I] 及びその塩がトビイロウンカに対して優れた殺虫効果を有していることを明らかにしている。

【0075】試験例2 ハンスモンヨトウ (*Spodoptera litura*) に対する効果
ダイズ幼植物 (単葉展開期) に、供試化合物 (下記実施例で得られる化合物のNo. で示す。) 1mgをトウィーン (tween) 20 (商品名) を含む0.5mlのアセトンで溶解し、3000倍希釈のダイン水で所定濃

度 (100ppm) としてスプレーガンで薬液20ml /ポットを散布した。薬液が乾いた後、ダイズの単葉2枚を切り取り、アイスクリームカップに収め、ハンスモンヨトウの3齢幼虫10頭を放ち、放虫後カップを室内 (25℃) に置き、2日後の死亡虫を数えた。死亡率は試験例1に示した式より計算し、結果を表-2に示した。

【0076】

【表4】

化合物 No.	死虫率 (%)
1	100
2	100
3	100
4	100
5	100
6	100
7	100
9	100
12	100
13	100
15	100
18	100
19	100
20	100
21	100
22	100
23	100
24	100
26	100

【表5】

表2 (続き)

化合物 No.	死虫率 (%)
29	100
30	100
31	100
32	100
33	100
34	100
35	100
36	100
37	100
38	100
39	100
40	100
41	100
42	100
43	100
45	100
46	100
47	100
48	100
49	100
50	100
51	100
52	100
53	100
54	100

【0077】

* * 【表6】

表2 (続き)

化合物 No.	死虫率 (%)
55	100

この表-2は、置換ニトログアニジン誘導体 [I] 及びその塩がハンスモンヨトウに対して優れた殺虫効果を有していることを立証する。

【0078】試験例3 ワタアブラムシ (*Aphis gossypii*) に対する効果

散布1日前にワタアブラムシ雌成虫10頭を放飼した本葉第1葉展開期のキュウリの茎葉に、供試化合物 (下記実施例で得られる化合物のNo. で示す。) 各5mlをトウィーン (tween) 20 (商品名) を含む0.5※

※mlのアセトンで溶解したのち、3000倍希釈のダイソナ水で所定濃度 (100ppm) に調製し、スプレーガンでその薬液10ml/ポットを散布した。供試植物を27℃のガラス恒温室に収容し、処理2日後に生存雌成虫を数えた。死亡率は次式より計算し、結果を表-3に示した。

【0079】

【数2】

$$\text{死亡率 (\%)} = \frac{\text{放飼雌成虫数} - \text{生存雌成虫数}}{\text{放飼雌成虫数}} \times 100$$

【表7】

化合物 No.	死虫率 (%)
1	100
2	100
3	100
4	100
5	100
6	100
7	100
8	100
9	100
11	100
12	100
13	100
15	100
16	100
17	100
18	100
19	100
20	100
21	100
22	100
23	100

【表 8】

表 3 (続き)

化合物 No.	死虫率 (%)
24	100
25	100
26	100
27	100
28	100
29	100
30	100
31	100
32	100
33	100
34	100
35	100
36	100
37	100
38	100
39	100
40	100
41	100
42	100
43	100
44	100
45	100
46	100
47	100
48	100

【0080】

* * 【表 9】

表 3 (続き)

化合物 No.	死虫率 (%)
49	100
50	100
51	100
52	100
53	100
54	100
55	100
56	100
57	100

この表-2は、置換ニトログアニジン誘導体 [I] 及びその塩がワタアブラムシに対して優れた殺虫効果を有していることを明らかにしている。

【0081】

【実施例】次に実施例及び参考例を挙げて、本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定解釈されるべきものではない。実施例及び参考例のカラムクロマトグラフィーにおける溶出はTLC (Thin

Layer Chromatograph、薄層クロマトグラフィー) による観察下に行われた。TLC観察においては、TLCプレートとしてメルク (Merck) 社製のキーゼルゲル60F254 (70~230メッシュ) を、展開溶媒としてはカラムクロマトグラフィーで溶出溶媒として用いた溶媒を、検出法としてUV検出器を採用した。カラム用シリカゲルは同じくメルク社製のキーゼルゲル60 (70~230メッシュ) を用いた。NMRスペクトルはプロトンNMRを示し、内部基準としてテトラメチルシランを用いて、VARIAN EM 390 (90MHz) 型、または日立R-600 (60MHz) 型スペクトロメーターで測定し、全 δ 値をppmで示した。展開溶媒として混合溶媒を用いる場合に

() 内に示した数値は各溶媒の容量混合比である。なお、下記実施例、参考例及び表4~22で用いる略号は、次のような意義を有する。Me: メチル基、Et: エチル基、Ph: フェニル基、s: シングレット、br: ブロード (幅広い)、d: ダブルレット、t: トリプレット、q: クワルテット、m: マルチプレット、dd: ダブルダブルレット、J: カップリング定数、Hz: ヘルツ、CDCl₃: 重クロロホルム、DMSO-d₆: 重DMSO、%: 重量%、mp: 融点、また室温とあるのは約15~25℃を意味する。

【0082】参考例1

S-メチル-N-ニトロイソチオ尿素0.30gをピリジン5mlに溶解し、攪拌しながら無水イソ酪酸1.05gを室温下で滴下した (少し発熱)。室温で1時間攪拌し、一夜静置した後2N塩酸80mlに注ぎEt₂O 100mlで抽出した。MgSO₄で乾燥後、減圧下に濃縮することによりN-イソブチロイル-S-メチル-N'-ニトロイソチオ尿素0.38gを淡黄色の油状物として得た。

NMR (CDCl₃) δ : 1.29 (d, J=7.2Hz, 6H), 2.30~2.94 (m, 1H), 2.46 (s, 3H)

【0083】参考例2

S-メチル-N-ニトロイソチオ尿素1.0gをピリジン10mlに溶解し、冷却下に攪拌しながらクロル炭酸メチル1.4gを-9℃以下で滴下した。-13℃で1時間攪拌後0℃で30分、室温で3時間さらに攪拌した。冷却しながらクロル炭酸メチル1.4gを14℃以下で滴下し室温で1.5時間かき混ぜた。冷却しながらさらにクロル炭酸メチル1.4gを11℃以下で滴下し、室温で1時間攪拌した。反応液を氷50gと2N塩酸50mlの混合物中に注ぎ、析出した結晶をろ取乾燥することにより0.50gの白色結晶を得た。ろ液に塩酸を加えて攪拌にした後AcOEt 100mlで抽出、乾燥、濃縮することにより0.72gの黄色結晶を得た。上記の白角結晶と合し、トルエン-ヘキサンで再結晶することによりN-メトキシカルボニル-S-メチル

N'-ニトロイソチオ尿素1.0gを白色結晶として得た。本品をさらにトルエンから再結晶すると融点90-93.5℃を示した。

NMR (CDCl₃) δ : 2.43 (s, 3H), 3.86 (s, 3H), 11.09 (br, 1H)

【0084】参考例3

N-(2-クロロ-5-チアゾリルメチル)-S-メチル-N'-ニトロイソチオ尿素1.00g、ピリジン2.37g、CH₂Cl₂ 12ml、CH₃CN 12mlの混合物を4℃に冷却した。攪拌しながら塩化n-バレロイル1.14gを1分間で滴下し、5分後冷却浴をとり室温で1時間攪拌した。塩化n-バレロイル各々0.23gを20, 145, 165分後に追加し、ピリジン0.30g, 0.30g, 1.2gを115, 200, 220分後に追加して室温で攪拌を続けた。230分後濃塩酸3mlと水22mlの混液を加えて分液し、水層はさらにCH₂Cl₂で抽出 (25ml×2) した。有機層を合して食塩水で洗浄し、MgSO₄で乾燥した。減圧下に溶媒を留去し、残留物をシリカゲルのカラムクロマトグラフィーに付し、CHCl₃-EtOH (20:1) で溶離することにより、N-(2-クロロ-5-チアゾリルメチル)-S-メチル-N'-ニトロ-N-n-バレロイルイソチオ尿素1.50gを淡黄色の油状物として得た。

NMR (CDCl₃) δ : 0.7~2.0 (m, 7H), 2.3~2.7 (m, 2H), 2.5 (s, 3H), 4.8 (s, 2H), 7.5 (s, 1H)

【0085】参考例4

N-(2-クロロ-5-チアゾリルメチル)-S-メチル-N'-ニトロイソチオ尿素0.93g、ピリジン3ml、CH₃CN 3mlの混合物を氷水で冷却し、攪拌しながら塩化ベンゾイル1.05gを6℃以下で1分間で滴下した。滴下後浴をとり、室温で85分間攪拌し、濃塩酸7mlと水25mlの混液を加えCHCl₃ 70mlで抽出した。水層をさらにCHCl₃で抽出 (20ml×3) し、有機層を合して食塩水で洗浄後MgSO₄で乾燥した。減圧下に溶媒を留去し、残留物をシリカゲルのカラムクロマトグラフィーに付し、CHCl₃ついでCHCl₃-EtOH (30:1ついで20:1) で溶離して得た粗製物をさらにシリカゲルのカラムクロマトグラフィー [ヘキサン-AcOEt (2:1)] で精製することによりN-ベンゾイル-N-(2-クロロ-5-チアゾリルメチル)-S-メチル-N'-ニトロイソチオ尿素0.93gを淡黄色の油状物として得た。NMR (CDCl₃) δ : 2.28 (s, 3H), 5.12 (s, 2H), 7.20~7.85 (m, 6H)

【0086】参考例5

塩化ベンゾイルの代わりにクロロギ酸フェニルを用いて、参考例4と同様に操作することによりN-(2-クロロ-5-チアゾリルメチル)-S-メチル-N'-ニ

トロー-N-フェノキシカルボニルイソチオ尿素を黄色油状物として得た。

NMR (CDCl₃) δ : 2.48 (s, 3H), 4.95 (s, 2H), 6.95~7.45 (m, 5H), 7.57 (s, 1H)

【0087】参考例6

塩化ベンゾイルの代わりにクロロギ酸1-クロロエチルを用いて、参考例4と同様に操作することによりN-(1-クロロエトキシカルボニル)-N-(2-クロロ-5-チアゾリルメチル)-S-メチル-N'-ニトロイソチオ尿素を淡黄色の油状物として得た。

NMR (CDCl₃) δ : 1.84 (d, J=6Hz, 3H), 2.98 (s, 3H), 4.90 (s, 2H), 6.50 (q, J=6Hz, 1H), 7.55 (s, 1H)

【0088】参考例7

S-メチル-N-ニトロイソチオ尿素5.0g, CH₃CN 50ml, Et₃N 11.2gの混合物を氷水で冷却し、攪拌しながらn-プロパンスルホニルクロリド10.6gを15℃以下で滴下した。同温度で1時間攪拌した後、濃塩酸20mlと水180mlの混液に注ぎAcOEtで抽出した。有機層をMgSO₄で乾燥し、減圧下に濃縮することにより9.9gの粗結晶を得た。本品をCCl₄ 5mlから再結晶することによりS-メチル-N-ニトロ-N'-(n-プロパンスルホニル)イソチオ尿素5.4gを淡黄色の結晶として得た。

mp 91~93℃

NMR (CDCl₃) δ : 1.12 (t, J=7.2Hz, 3H), 1.75~2.13 (m, 2H), 2.47 (s, 3H), 3.19~3.46 (m, 2H), 9.62 (br, 1H)

【0089】参考例8

N-(2-クロロ-5-チアゾリルメチル)-S-メチル-N'-ニトロイソチオ尿素の代わりにS, N-ジメチル-N'-ニトロイソチオ尿素、塩化ベンゾイルの代わりにクロロギ酸1-クロロエチルを用いて、参考例4と同様に操作することによりN-(1-クロロエトキシカルボニル)-S, N-ジメチル-N'-ニトロイソチオ尿素を橙色の油状物として得た。

NMR (CDCl₃) δ : 1.82 (d, J=6Hz, 3H), 2.50 (s, 3H), 3.27 (s, 3H), 6.48 (q, J=6Hz, 1H)

【0090】参考例9

N-(2-クロロ-5-チアゾリルメチル)-S-メチル-N'-ニトロイソチオ尿素の代わりにS, N-ジメチル-N'-ニトロイソチオ尿素、塩化ベンゾイルの代わりにクロロギ酸フェニルを用いて、参考例4と同様に操作することによりS, N-ジメチル-N-フェノキシカルボニル-N'-ニトロイソチオ尿素を黄色の油状物として得た。

NMR (CDCl₃) δ : 2.53 (s, 3H), 3.33 (s, 3H), 7.0~7.6 (m, 5H)

【0091】参考例10

n-プロパンスルホニルクロリドの代わりにメタンスルホニルクロリド、S-メチル-N-ニトロイソチオ尿素の代わりにS, N-ジメチル-N'-ニトロイソチオ尿素を用いて、参考例7と同様に操作することによりS, N-ジメチル-N-メタンスルホニル-N'-ニトロイソチオ尿素を油状物として得た。

NMR (CDCl₃) δ : 2.57 (s, 3H), 3.23 (s, 3H), 3.33 (s, 3H)

【0092】参考例11

N-(2-クロロ-5-チアゾリルメチル)-S-メチル-N'-ニトロイソチオ尿素の代わりにS, N-ジメチル-N'-ニトロイソチオ尿素、塩化ベンゾイルの代わりにクロロギ酸メチルを用いて、参考例4と同様に操作することによりS, N-ジメチル-N-メトキシカルボニル-N'-ニトロイソチオ尿素を淡黄色の結晶として得た。

mp 46~47℃

NMR (CDCl₃) δ : 2.49 (s, 3H), 3.26 (s, 3H), 3.79 (s, 3H)

【0093】参考例12

塩化ベンゾイルの代わりにクロロギ酸メチルを用いて、参考例4と同様に操作することによりN-(2-クロロ-5-チアゾリルメチル)-N-メトキシカルボニル-S-メチル-N'-ニトロイソチオ尿素を油状物として得た。

NMR (CDCl₃) δ : 2.47 (s, 3H), 3.82 (s, 3H), 4.90 (s, 2H), 7.55 (s, 1H)

【0094】参考例13

S, N-ジメチル-N'-ニトロイソチオ尿素0.5g, CH₃CN 20ml, 炭酸カリウム0.93gの混合物に、室温で攪拌しながらフェニルアセチルクロリド1.04gのCH₃CN 2ml溶液を10分間で滴下した。3時間攪拌後、不溶物をろ去しろ液を減圧下に濃縮した。残留物をシリカゲルのカラムクロマトグラフィーに付し、ヘキサン-アセトン(2:1)で溶離することによりS, N-ジメチル-N'-ニトロ-N-フェニルアセチルイソチオ尿素0.54gを油状物として得た。

NMR (CDCl₃) δ : 2.27 (s, 3H), 3.15 (s, 3H), 3.88 (s, 2H), 7.28 (s, 5H)

【0095】参考例14

S, N-ジメチル-N'-ニトロイソチオ尿素の代わりにN-(2-クロロ-5-チアゾリルメチル)-S-メチル-N'-ニトロイソチオ尿素を用いて、参考例13と同様に操作することによりN-(2-クロロ-5-チアゾリルメチル)-S-メチル-N'-ニトロ-N-フ

フェニルアセチルイソチオ尿素を油状物として得た。
NMR (CDCl₃) δ : 2.30 (s, 3H), 3.87 (s, 2H), 4.78 (s, 2H), 7.29 (s, 5H), 7.48 (s, 1H)

【0096】参考例15

フェニルアセチルクロリドの代わりに2-チオフェンカルボニルクロリドを用いて、参考例13と同様に操作することによりS, N-ジメチル-N'-ニトロ-N-(2-チオフェンカルボニル)イソチオ尿素を油状物として得た。

NMR (CDCl₃) δ : 2.45 (s, 3H), 3.38 (s, 3H), 7.0~7.2 (m, 1H), 7.5~7.8 (m, 2H).

【0097】参考例16

S, N-ジメチル-N'-ニトロイソチオ尿素の代わりにN-(2-クロロ-5-チアゾリルメチル)-S-メチル-N'-ニトロイソチオ尿素を、フェニルアセチルクロリドの代わりに2-チオフェンカルボニルクロリドを用いて、参考例13と同様に操作することによりN-(2-クロロ-5-チアゾリルメチル)-S-メチル-N'-ニトロ-N-(2-チオフェンカルボニル)イソチオ尿素を油状物として得た。

NMR (CDCl₃) δ : 2.37 (s, 3H), 5.04 (s, 2H), 7.0~7.2 (m, 1H), 7.58 (s, 1H), 7.5~7.8 (m, 2H)

【0098】参考例17

フェニルアセチルクロリドの代わりにクロロギ酸ベンジルを用いて、参考例13と同様に操作することによりN-ベンジルオキシカルボニル-S, N-ジメチル-N'-ニトロイソチオ尿素を油状物として得た。

NMR (CDCl₃) δ : 2.42 (s, 3H), 3.25 (s, 3H), 5.18 (s, 2H), 7.35 (s, 5H)

【0099】参考例18

S, N-ジメチル-N'-ニトロイソチオ尿素の代わり

にN-(2-クロロ-5-チアゾリルメチル)-S-メチル-N'-ニトロイソチオ尿素を、フェニルアセチルクロリドの代わりにクロロギ酸ベンジルを用いて、参考例13と同様に操作することによりN-ベンジルオキシカルボニル-N-(2-クロロ-5-チアゾリルメチル)-S-メチル-N'-ニトロイソチオ尿素を油状物として得た。

NMR (CDCl₃) δ : 2.38 (s, 3H), 4.90 (s, 2H), 5.22 (s, 2H), 7.38 (s, 5H), 7.50 (s, 1H)

【0100】参考例19

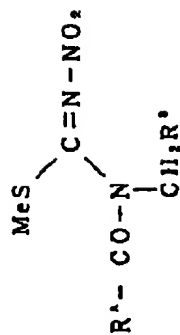
S, N-ジメチル-N'-ニトロイソチオ尿素1.0g, トリエチルアミン0.68g, DMF10mlの混合物を冷却し攪拌しながら、3-7℃でトリクロロメタンスルフェニルクロライド1.2gを滴下した。同温度で1時間攪拌した後、2N塩酸50mlに注ぎトルエン50mlで抽出した。トルエン層を水50mlで洗浄し、MgSO₄で乾燥後減圧下に濃縮し、残留物をシリカゲルのカラムクロマトグラフィーに付した。ヘキサン-AcOEt (8:1)で溶離し、目的物を含む分画液を濃縮することにより、S, N-ジメチル-N'-ニトロ-N-トリクロロメタンスルフェニルイソチオ尿素1.1gを淡黄色の結晶として得た。



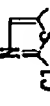
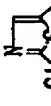
mp 75-78℃

NMR (CDCl₃) δ : 2.48 (s, 3H), 3.69 (s, 3H)



【0101】原料としてS, N-ジメチル-N'-ニトロイソチオ尿素(M)またはN-(2-クロロ-5-チアゾリルメチル)-S-メチル-N'-ニトロイソチオ尿素(T)を用い、アシル化剤、塩基、反応溶媒として表10~14記載のものを用いて上記参考例1~19の製造法及びその類似の方法にしたがい、下記表10~14に示す化合物を得た。

【表10】





参考例 No.	R ^a	R ^b	mp(°C)	NMR(溶媒) δ:	原料	アシル化剤	塩基	反応溶媒
20	iPr	H	(油状物)	(CDCl ₃): 1.15(d, 6H), 2.50(s, 3H), 3.15(s, 3H)	M	(iPrCO) ₂ O	ピリジン	CH ₃ CN
21	tBu- 	H	65-68	(CDCl ₃): 1.31(s, 9H), 2.38(s, 3H), 3.38(s, 3H), 7.30-7.75(m, 4H)	M	tBu-  -COCl	K ₂ CO ₃	CH ₃ CN
22	Et		(油状物)	(CDCl ₃): 1.17(t, 1-7.2Hz, 3H), 2.50(s, 3H), 2.54(m, 1-7.2Hz, 2H), 4.77(s, 2H), 7.50(s, 1H)	T	(EtCO) ₂ O	ピリジン	ピリジン
23	nPr		(油状物)	(CDCl ₃): 0.75-1.17(m, 3H), 1.18~ 2.07(m, 2H), 2.28-2.65(m, 2H), 2.51(s, 3H), 4.77(s, 2H), 7.50	T	nPrCOCl	ピリジン	CH ₂ Cl ₂




【表11】





参考例 No.	R ^a	R ^b	mp(°C)	NMR(溶媒) δ:	原料	アシル化剤	塩基	反応溶媒
24	iPr		(油状物)	(CDCl ₃): 1.17(d, J=6.6Hz, 6H), 2.30-2.98(m, 1H), 2.50(s, 3H), 4.77(s, 2H), 7.50(s, 1H)	T	(iPrCO) ₂ O	ピリジン	ピリジン
25	iBu		(油状物)	(CDCl ₃): 0.95(d, J=6Hz, 6H), 1.27 (m, 1H), 2.00-2.50(m, 2H), 2.51 (s, 3H), 4.78(s, 2H), 7.50(s, 1H)	T	iBuCOCl	K ₂ CO ₃	CH ₃ CN
26	Et	H	(油状物)	(CDCl ₃): 1.12(t, 3H), 2.47(q, 2H), 2.50(s, 3H), 3.15(s, 3H)	M	(EtCO) ₂ O	K ₂ CO ₃	CH ₃ CN
27	nPr	H	(油状物)	(CDCl ₃): 0.90(t, 3H), 1.65(m, 2H), 2.42(t, 2H), 2.50(s, 3H), 3.12 (s, 3H)	M	nPrCOCl	K ₂ CO ₃	CH ₃ CN
28	nBu	H	(油状物)	(CDCl ₃): 0.6-1.9(m, 7H), 2.2-2.6 (m, 2H), 2.50(s, 3H), 3.15(s, 3H)	M	nBuCOCl	K ₂ CO ₃	CH ₃ CN
29	iBu	H	(油状物)	(CDCl ₃): 0.95(d, 6H), 2.3(m, 3H), 2.50(s, 3H), 3.13(s, 3H)	M	iBuCOCl	ピリジン	CH ₃ CN

【表12】

参考例 No.	R ^A	R ^B	mp(°C)	NMR(溶媒) δ :	原料	アシル化剤	塩基	反応溶媒
30	EtO	H	(油状物)	(CDCl ₃): 1.28(t, 3H), 2.48(s, 3H), 3.25(s, 3H), 4.20(q, 2H)	M	ClCOOEt	K ₂ CO ₃	CH ₃ CN
31	ⁿ BuO	H	(油状物)	(CDCl ₃): 0.7~2.0(m, 7H), 2.46(s, 3H), 3.22(s, 3H), 4.15(t, 2H)	M	ClCOOBu ⁿ	K ₂ CO ₃	CH ₃ CN
32	^t BuO	H	(油状物)	(CDCl ₃): 0.94(d, 6H), 1.8~2.2(m, 1H), 2.48(s, 3H), 3.23(s, 3H), 3.95(d, 2H)	M	ClCOOBu ^t	K ₂ CO ₃	CH ₃ CN
33	^t BuO	H	(油状物)	(CDCl ₃): 1.45(s, 9H), 2.45(s, 3H), 3.20(s, 3H)	M	(^t BuOCO) ₂ O	K ₂ CO ₃	CH ₃ CN
34	EtO		(油状物)	(CDCl ₃): 1.32(t, J=7.2Hz, 3H), 2.47(s, 3H), 4.27(q, J=7.2Hz, 2H), 4.90(s, 2H), 7.54(s, 1H)	T	ClCOOEt	K ₂ CO ₃	CH ₃ CN
35	ⁿ PrO		(油状物)	(CDCl ₃): 0.96(t, J=7.2Hz, 3H), 1.50 ~1.98(m, 2H), 2.46(s, 3H), 4.17(t, J=7.2Hz, 2H), 4.89(s, 2H), 7.53 (s, 1H)	T	ClCOOPr ⁿ	K ₂ CO ₃	CH ₃ CN

【表13】

参考例 No.	R ¹	R ²	mp(°C)	NMR(溶媒) δ:	原料	アシル化剤	塩基	反応溶媒
36	iPrO		(油状物)	(CDCl ₃): 1.31(d, J=7.2Hz, 6H), 2.46(s, 3H), 4.75-5.28(m, 1H), 4.89(s, 2H), 7.52(s, 1H)	T	ClCOOPr ⁱ	K ₂ CO ₃	CH ₃ CN
37	nBuO		(油状物)	(CDCl ₃): 0.75-1.12(m, 3H), 1.13-1.85(m, 4H), 2.46(s, 3H), 3.95-4.37(m, 2H), 4.89(s, 2H), 7.54(s, 1H)	T	ClCOOBu ⁿ	K ₂ CO ₃	CH ₃ CN
38	iBuO		(油状物)	(CDCl ₃): 0.94(d, J=7.2Hz, 6H), 1.40-2.18(m, 1H), 2.46(s, 3H), 3.99(d, J=7.2Hz, 2H), 4.89(s, 2H), 7.53(s, 1H)	T	ClCOOBu ⁱ	K ₂ CO ₃	CH ₃ CN
39	nPrO	H	(油状物)	(CDCl ₃): 0.95(t, 3H), 1.5-2.0(m, 2H), 2.48(s, 3H), 3.25(s, 3H), 4.10(t, 2H)	M	ClCOOPr ⁿ	K ₂ CO ₃	CH ₃ CN
40	iPrO	H	(油状物)	(CDCl ₃): 1.25(d, 6H), 2.47(s, 3H), 3.25(s, 3H), 4.95(m, 1H)	M	ClCOOPr ⁱ	K ₂ CO ₃	CH ₃ CN
41	secBu	H	(油状物)	(CDCl ₃): 0.7-2.8(m, 9H), 2.50(s, 3H), 3.17(s, 3H)	M	ClCOOBu ^{sec}	ピリジン	CH ₃ CN

参考例 No.	R ^A	R ^B	mp(°C)	NMR(溶媒) δ:	原料	アシル化剤	塩基	反応溶媒
42	MeOCH ₂		(油状物)	(CDCl ₃): 2.48(s, 3H), 3.20(s, 3H), 3.38(s, 3H), 4.23(s, 2H)	M	ClCOCH ₂ OMe	K ₂ CO ₃	CH ₃ CN
43	^t BuO		(油状物)	(CDCl ₃): 1.48(s, 9H), 2.46(s, 3H), 4.87(s, 2H), 7.53(s, 1H)	T	(^t BuOCO) ₂ O	ピリジン	ピリジン
44	secBu		(油状物)	(CDCl ₃): 0.7-1.9(m, 8H), 2.15-2.80(m, 1H), 2.50(s, 3H), 4.79(s, 2H), 7.50(s, 1H)	T	ClCOBu ^{sec}	K ₂ CO ₃	CH ₃ CN
45	MeOCH ₂		(油状物)	(CDCl ₃): 2.47(s, 3H), 3.39(s, 3H), 4.25(s, 2H), 4.85(s, 2H), 7.50(s, 1H)	T	ClCOCH ₂ OMe	K ₂ CO ₃	CH ₃ CN

【0103】実施例1

60%水素化ナトリウム(油性)0.078gをDMF 3mlに懸濁し、室温で攪拌しながら1-(2-クロロ-5-チアゾリルメチル)-3,3-ジメチル-2-ニトログアニジン0.49gのDMF 3ml溶液を5分間で滴下した。滴下後5分間攪拌をつづけ、ついで2.08Mの臭化シアンのCH₃CN溶液1mlを5分間で滴下した。1時間攪拌後反応液を水50mlに注ぎ、反応容器を水10mlで洗浄し、上記の水層に加えた。析出した沈澱をろ取り、EtOHから再結晶することにより1-(2-クロロ-5-チアゾリルメチル)-1-シア

40 ノ-3,3-ジメチル-2-ニトログアニジン(化合物No.1)0.334gを結晶として得た。

mp 152-155°C

NMR(CDCl₃) δ: 3.10(s, 6H), 4.83(s, 2H), 7.63(s, 1H)

【0104】実施例2

1-(2-クロロ-5-チアゾリルメチル)-1-フェノキシカルボニル-3-メチル-2-ニトログアニジン(化合物No.6), CH₃CN 15ml, ピリジン 0.55mlの混合物を3°Cに冷却し、攪拌しながらクロロ炭酸フェニル 1.7mlのCH₃CN 3ml溶液を

8℃以下で2分間で滴下した。同温度で1時間25分、室温で1時間攪拌した後、ピリジン0.55mlとクロロ炭酸フェニル1.7mlを追加し、室温で1時間15分、40℃で2時間攪拌した。クロロ炭酸フェニル1.7mlをさらに追加し、20分攪拌した。反応液にCHCl₃30mlについて濃塩酸2mlと水8mlの混合物を加えて分液し、水層をCHCl₃で抽出(20ml×3)した。有機層を合してMgSO₄で乾燥後、減圧下に濃縮後残留物をシリカゲルのカラムクロマトグラフィーに付しヘキササン-AcOEt(3:2)で溶離することにより、1-(2-クロロ-5-チアゾリルメチル)-1,3-ジフェノキシカルボニル-3-メチル-2-ニトログアニジン(化合物No.2)0.7gを油状物として得た。

NMR(CDCl₃) δ: 3.24(s, 3H), 5.15(s, 2H), 6.7~7.7(m, 1H)

【0105】実施例3

N-(2-クロロ-5-チアゾリルメチル)-S-メチル-N'-ニトロ-N-n-バレロイルイソチオ尿素1.50gをCHCl₃20mlに溶解し、攪拌しながら40%メチルアミン-メタノール溶液0.365gを-12℃以下で1分間で滴下し、40分同温度で攪拌した。さらに5℃で10分間攪拌し、減圧下に溶媒を留去した。残留物をシリカゲルのカラムクロマトグラフィーに付し、CHCl₃-EtOH(10:1)で溶離することにより1-(2-クロロ-5-チアゾリルメチル)-3-メチル-2-ニトロ-1-n-バレロイルグアニジン(化合物No.3)1.22gを淡黄色の油状物として得た。本品は静置することにより結晶化した。

mp 77-79℃

NMR(CDCl₃) δ: 0.9(t, J=7Hz, 3H), 1.0~2.0(m, 4H), 2.40(t, J=7Hz, 2H), 3.0(d, 3H), 4.88(s, 2H), 7.45(s, 1H), 9.0~10.0(br, 1H)

【0106】実施例4

1-(2-クロロ-5-チアゾリルメチル)-3-メチル-2-ニトロ-1-n-バレロイルグアニジン0.73g, ピリジン0.693g, CH₂Cl₂10mlの混液を3℃に冷却し、攪拌しながら塩化アセチル0.344gを1分間で滴下した。50分後濃塩酸2mlと水11mlの混液を加え、分液した。水層をCHCl₃で抽出し(10ml×3)、有機層を合してMgSO₄で乾燥した。減圧下に溶媒を留去し、残留物をシリカゲルのカラムクロマトグラフィーに付し、CHCl₃-EtOH(30:1、ついで20:1)で溶離することにより1-アセチル-3-(2-クロロ-5-チアゾリルメチル)-1-メチル-2-ニトロ-3-n-バレロイルグアニジン(化合物No.4)0.35gを淡黄色の油状物として得た。

NMR(CDCl₃) δ: 0.7~2.0(m, 7H), 2.0~2.8(m, 5H), 3.13(s, 3H), 4.95(br, 2H), 7.46(s, 1H)

【0107】実施例5

N-(1-クロロエトキシカルボニル)-N-(2-クロロ-5-チアゾリルメチル)-S-メチル-N'-ニトロイソチオ尿素0.35gをCH₃CN7mlに溶解し、冷却下攪拌しながら40%ジメチルアミン水溶液0.088gのCH₃CN3ml溶液を2℃で4分間で滴下した。同温度で2時間攪拌後析出結晶をろ取乾燥して白色結晶0.18gを得た。本品とCH₃CN20mlの混合物に40%ジメチルアミン水溶液0.04gを2℃で滴下し、同温度で30分、室温で1.5時間攪拌した。減圧下に溶媒を留去し、残留物をシリカゲルのカラムクロマトグラフィーに付し、CHCl₃-EtOH(10:1)で溶離することにより1-(2-クロロ-5-チアゾリルメチル)-1-ジメチルアミノカルボニル-3-メチル-2-ニトログアニジン(化合物No.8)0.15gを白色結晶として得た。

mp 140-141℃

NMR(CDCl₃) δ: 2.91(d, 3H), 2.95(s, 6H), 4.93(s, 2H), 7.45(s, 1H), 9.3~9.7(br, 1H)

【0108】実施例6

N-(1-クロロエトキシカルボニル)-N-(2-クロロ-5-チアゾリルメチル)-S-メチル-N'-ニトロイソチオ尿素0.37gをCHCl₃10mlに溶解し、モルホリン0.091gのCHCl₃2ml溶液を2℃にて2分間で滴下した。同温度で30分、室温で1時間15分、30℃で1.5時間、40℃で5.5時間攪拌した後モルホリン0.091gを追加し、50℃で1時間、60℃で0.5時間攪拌した。モルホリン0.182gをさらに追加して60℃で6時間攪拌した後、減圧下に濃縮し、残留物をシリカゲルのカラムクロマトグラフィーに付し、CHCl₃-EtOH(10:1)で溶離することにより1-(2-クロロ-5-チアゾリルメチル)-3-メチル-1-モルホリノカルボニル-2-ニトログアニジン(化合物No.9)を白色結晶として得た。

mp 130-131℃

NMR(CDCl₃) δ: 2.29(d, 3H), 3.20~3.75(m, 8H), 4.92(s, 2H), 7.46(s, 1H), 9.2~9.7(br, 1H)

【0109】実施例7

S-メチル-N-ニトロ-N'-(n-プロパンシルホニル)イソチオ尿素2.0g, CH₃CN20mlの混合物にEt₃N0.839gを室温下攪拌しながら滴下した(発熱)。室温で10分間攪拌した後、2-クロロ-5-チアゾリルメチルアミン1.2gを加え、攪拌しながら13時間還流した。冷後減圧下に濃縮し、残留物

をシリカゲルのカラムクロマトグラフィーに付し、 CHCl_3 - EtOH (10:1) で溶離することにより2.2gの橙色の油状物を得た。本品に2N塩酸20mlを加え、50mlの CHCl_3 で抽出し、 MgSO_4 で乾燥後濃縮することにより1.2gの黄色の油状物を得た。本品は静置すると固化し、その一部を EtOH から再結晶することにより1-(2-クロロ-5-チアゾリルメチル)-2-ニトロ-3-(n-プロパンスルホニル)グアニジン(化合物No. 10)を淡黄色の結晶として得た。

mp 105-107°C

NMR (CDCl_3) δ : 1.05 (t, $J=7.2\text{ Hz}$, 3H), 1.50~2.20 (m, 2H), 2.90~3.50 (m, 2H), 4.67 (d, $J=7\text{ Hz}$, 2H), 6.50 (br, 1H), 7.47 (s, 1H), 7.90~9.20 (br, 1H)

【0110】実施例8

N-(1-クロロエトキシカルボニル)-N,S-ジメチル-N'-ニトロイソチオ尿素6.50gを CHCl_3 15mlに溶解し、攪拌しながら2-クロロ-5-チアゾリルメチルアミン3.78gの CHCl_3 5ml溶液を-2°C以下で20分間で滴下した。-2°Cで30分間攪拌を続けた後、不溶物をろ去し、ろ液を減圧下に濃縮した。残留物をシリカゲルのカラムクロマトグラフィーに付し、ヘキサン-AcOEt (1:1) で溶離することにより1-(1-クロロエトキシカルボニル)-3-(2-クロロ-5-チアゾリルメチル)-1-メチル-2-ニトログアニジン(化合物No. 12) 3.50gを橙色の油状物として得た。

NMR (CDCl_3) δ : 1.72 (d, $J=6\text{ Hz}$, 3H), 3.20 (s, 3H), 4.70 (s, 2H), 6.50 (q, $J=6\text{ Hz}$, 1H), 7.50 (s, 1H), 8.6~9.1 (br, 1H)

【0111】実施例9

S,N-ジメチル-N'-ニトロイソチオ尿素0.5g、 CH_3CN 6ml、ピリジン1mlの混合物に0°Cに冷却し、攪拌しながら塩化ベンゾイル1gを5分間で滴下した。同温度で1時間攪拌後、塩化ベンゾイル0.4gを追加しさらに室温で1時間攪拌した。2N塩酸50mlに反応混合物を注ぎ、 CHCl_3 で抽出し MgSO_4 で乾燥した。溶媒を減圧下に留去し、残留物をシリカゲルのカラムクロマトグラフィーに付しヘキサン-AcOEt (5:1) で溶離することにより粗製のN-ベンゾイル-S,N-ジメチル-N'-ニトロイソチオ尿素0.71gを油状物として得た。本品の0.636gを CH_3CN 4mlに溶解し、0°Cで2-クロロ-5-チアゾリルメチルアミン0.37gの CH_3CN 2ml溶液を5分間で滴下し、同温度で25分間攪拌した。析出物をろ取し、本品をシリカゲルのカラムクロマトグラフィーに付し CH_2Cl_2 -MeOH (20:1) で溶

離することにより1-ベンゾイル-3-(2-クロロ-5-チアゾリルメチル)-1-メチル-2-ニトログアニジン(化合物No. 15) 0.344gを結晶として得た。

mp 170-172°C

NMR ($\text{DMSO}-d_6$) δ : 3.18 (s, 3H), 4.45 (s, 2H), 7.20~7.66 (m, 6H), 9.68 (br s, 1H)

【0112】実施例10

1-(2-クロロ-5-チアゾリルメチル)-3,3-ジメチル-2-ニトログアニジン0.300gをNaOH 0.319gの水10ml溶液に溶解し、 CH_2Cl_2 10mlと4-ジメチルアミノピリジン0.013gを加えた。室温下に攪拌しながらメタンスルホニルクロリド0.391gを滴下し、30分間攪拌した。分液し有機層を MgSO_4 で乾燥後減圧下に濃縮し、残留物をシリカゲルのカラムクロマトグラフィーに付し、ヘキサン-AcOEt (1:1) で溶離することにより1-(2-クロロ-5-チアゾリルメチル)-3,3-ジメチル-1-メタンスルホニル-2-ニトログアニジン(化合物No. 28) 0.160gを淡黄色の結晶として得た。

mp 82-86°C

NMR (CDCl_3) δ : 3.07 (s, 6H), 3.18 (s, 3H), 4.76 (s, 2H), 7.54 (s, 1H)

【0113】実施例11

N-(2-クロロ-5-チアゾリルメチル)-S-メチル-N'-ニトロ-N-プロピオニルイソチオ尿素310mgをトルエン5mlに溶解し、40%メチルアミンメタノール溶液75mgを-10°C以下で加えた。同温度で3時間攪拌後、2N塩酸5mlを氷冷下に加え、AcOEt 10mlで抽出した。飽和重曹水で有機層を洗浄し、 MgSO_4 で乾燥後減圧下に濃縮し、残留物をシリカゲルのカラムクロマトグラフィーに付した。AcOEtで溶離し、目的物を含む分画液を濃縮し、残留物をトルエンにとかし、n-ヘキサンを加えて結晶化させることにより1-(2-クロロ-5-チアゾリルメチル)-3-メチル-2-ニトロ-1-プロピオニルグアニジン(化合物No. 32) 120mgを白色結晶として得た。

mp 89-90°C

NMR (CDCl_3) δ : 1.19 (t, $J=7.2\text{ Hz}$, 3H), 2.46 (q, $J=7.2\text{ Hz}$, 2H), 2.99 (d, $J=5.4\text{ Hz}$, 3H), 4.90 (s, 2H), 7.47 (s, 1H)

【0114】実施例12

N-isobutoyryl-N-(2-クロロ-5-チアゾリルメチル)-S-メチル-N'-ニトロイソチオ尿素560mgをジクロロメタン5mlに溶解し、40%

メチルアミンメタノール溶液129mgを-11℃以下で滴下した。同温度で1時間攪拌後、40%メチルアミンメタノール溶液64mgをさらに-11℃以下で滴下した。同温度で5.5時間攪拌後2N塩酸10mlを氷冷下に加え、トルエン5mlで抽出した。有機層を飽和重曹水で洗浄し、MgSO₄で乾燥後減圧下に濃縮した。残留物をトルエンに溶解し、n-ヘキサンを加えて結晶化させることにより1-iso-ブチロイル-1-(2-クロロ-5-チアゾリルメチル)-3-メチル-2-ニトログアニジン190mg (化合物No. 34) 10を白色結晶として得た。

mp 101-104℃

NMR (CDCl₃) δ: 1.19 (d, J=6.6 Hz, 6H), 2.4~2.9 (m, 1H), 2.98 (d, J=5.4 Hz, 3H), 4.88 (s, 2H), 7.47 (s, 1H)

【0115】実施例13

1-(2-クロロ-5-チアゾリルメチル)-3,3-ジメチル-2-ニトログアニジン200mg、K₂CO₃420mg、CH₃CN13mlの混合物を3℃で攪拌しながら、クロロチオノギ酸フェニル260mgを3分間で滴下した。滴下後室温にもどし4時間攪拌後、水10mlを加えCHCl₃20mlで抽出した。MgSO₄で有機層を乾燥後減圧下に溶媒を留去し、残留物をAcOEt-Et₂Oで結晶化させることにより1-(2-クロロ-5-チアゾリルメチル)-3,3-ジメチル-2-ニトロ-1-フェノキシカルボニルグアニジン (化合物No. 44) 230mgを白色結晶として得た。

mp 161-162℃

NMR (CDCl₃) δ: 2.91 (s, 3H), 3.14 (s, 3H), 4.81 (d, J=15.6 Hz, 1H), 5.54 (d, J=15.6 Hz, 1H),

6.9~7.7 (m, 6H)

【0116】実施例14

N-(2-クロロ-5-チアゾリルメチル)-N-メトキシカルボニル-S-メチル-N'-ニトロイソチオ尿素500mgをMeOH5mlに溶解し、40%メチルアミンメタノール溶液120mgを-10℃以下で滴下した。滴下後同温度で攪拌後、析出結晶をろ取し、乾燥することにより1-(2-クロロ-5-チアゾリルメチル)-1-メトキシカルボニル-3-メチル-2-ニトログアニジン (化合物No. 19) 230mgを白色結晶として得た。ろ取母液を濃縮し、残留物にMeOH3mlを加えてろ取し、乾燥することにより上記化合物 (化合物No. 19) 140mgをさらに得た。本品は実施例3に準じて製造したものと、mp, NMR, IRが一致した。

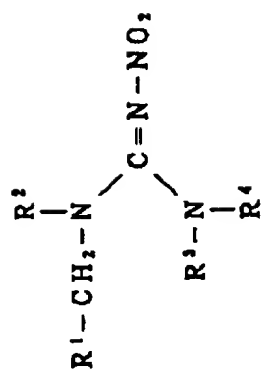
【0117】実施例15

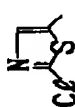
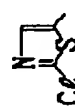
N-(2-クロロ-5-チアゾリルメチル)-S-メチル-N'-ニトロ-N-プロピオニルイソチオ尿素のかわりにN-t-ブトキシカルボニル-N-(2-クロロ-5-チアゾリルメチル)-S-メチル-N'-ニトロイソチオ尿素を、トルエンのかわりにAcOEtを用いて実施例11と同様に反応させることにより1-(t-ブトキシカルボニル)-1-(2-クロロ-5-チアゾリルメチル)-3-メチル-2-ニトログアニジン (化合物No. 54) を淡黄色の油状物として得た。

NMR (CDCl₃) δ: 1.53 (s, 9H), 2.98 (d, J=5.4 Hz, 3H), 4.93 (s, 2H), 7.51 (s, 1H), 9.80 (br, 1H)





【0118】上記実施例1~15及び本発明の製造法にしたがい下記表15~28に示す化合物を得た。上記実施例で得た化合物を含めて表15~28に示す。

【表15】



化合物 No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	mp(°C)	製造法 (準用した 実施例No.)	NMR(溶媒) δ:
1		-CN	Me	Me	152-155	1	(CDCl ₃): 3.10(s, 6H), 4.83(s, 2H), 7.63(s, 1H)
2		COOPh	COOPh	Me	(油状物)	2	(CDCl ₃): 3.24(s, 3H), 5.15(s, 2H), 6.7~7.7 (m, 11H)

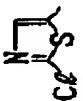
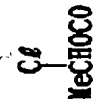


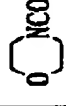
【表 16】

化合物 No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	mp(°C)	製造法 (準用した 実施例No.)	NMR(溶媒) δ:
3		ⁿ BuCO	H	Me	77-79	3	(CDCl ₃): 0.9(t, J=7Hz, 3H), 1.0~2.0(m, 4H), 2.40(t, J=7Hz, 2H), 3.0(d, 3H), 4.88(s, 2H), 7.45(s, 1H), 9.0~10.0(br, 1H)
4		ⁿ BuCO	Ac	Me	(油状物)	4	(CDCl ₃): 0.7~2.0(m, 7H), 2.0~2.8(m, 7H), 3.13(s, 3H), 4.95(br, 2H), 7.46(s, 1H)
5		PhCO	H	Me	155-157	3	(CDCl ₃): 2.65(d, 3H), 5.15(s, 2H), 7.3~7.9(m, 6H), 9.3~9.7(br, 1H)
6		PhOCO	H	Me	106-108	3	(CDCl ₃): 3.20(d, 3H), 5.05(s, 2H), 6.5~7.8(m, 6H), 9.5~10.0(br, 1H)






【表17】





91

92






化合物 No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	mp(°C)	製 造 法 (準用した 実施例No.)	NMR(溶媒) δ:
7			H	Me	115-117	3	(CDCl ₃): 1.85(d, J=6Hz, 3H), 3.10(d, 3H), 4.95(d, 2H), 6.55(q, J=6Hz, 1H), 7.53(s, 1H), 9.6~10.0 (br, 1H)
8		Me ₂ NCO	H	Me	140-141	5	(CDCl ₃): 2.91(d, 3H), 2.95(s, 6H), 4.93(s, 2H), 7.45(s, 1H), 9.3~9.7 (br, 1H)
9			H	Me	130-131	6	(CDCl ₃): 2.92(d, 3H), 3.20~3.75(m, 8H), 4.92 (s, 2H), 7.46(s, 1H), 9.2~9.7 (br, 1H)

【表 18】

化合物 No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	mp(°C)	製造法 (準用した 実施例No.)	NMR(溶媒)δ:
10		H	ⁿ PrSO ₂	H	105-107	7	(CDCl ₃): 1.05(t, J=7.2Hz, 3H), 1.50~2.20(m, 2H), 2.90~3.50(m, 2H), 4.67(d, J=7Hz, 2H), 6.50(br, 1H), 7.47(s, 1H), 7.90~9.20(br, 1H)
11			H	Me	151-152	6	(CDCl ₃): 1.50~2.30(m, 4H), 2.90(d, 3H), 3.2~3.6(m, 4H), 4.97(s, 2H), 7.48(s, 1H), 9.50~9.90(br, 1H)
12		H		Me	(油状物)	8	(CDCl ₃): 1.72(d, J=6Hz, 3H), 3.20(s, 3H), 4.70(s, 2H), 6.50(q, J=6Hz, 1H), 7.50(s, 1H), 8.6~9.1(br, 1H)

化合物 No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	mp(°C)	製造法 (準用した 実施例No.)	NMR(溶媒)δ:
13		H	COOPh	Me	110-111	8	(CDCl ₃): 3.36(s, 3H), 4.70(d, J=4Hz, 2H), 7.0~7.6(m, 6H), 9.0(br, 1H)
14		H	MeSO ₂	Me	138-139	8	(CDCl ₃): 3.17(s, 3H), 3.18(s, 3H), 4.88(d, J=6 Hz, 2H), 7.53(s, 1H), 9.0 (br, 1H)
15		H	PhCO	Me	170-172	9	(DMSO-d ₆): 3.18(s, 3H), 4.45(s, 2H), 7.20~7.66 (m, 6H), 9.68(br s, 1H)
16		H	Me ₂ NCO	Me	110-111	5	(CDCl ₃): 3.0(s, 6H), 3.15(s, 3H), 4.60(d, 2H), 7.44(s, 1H), 8.3~8.7(br. 1H)

【表20】





化合物 No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	mp(°C)	製造法 (準用した 実施例No.)	NMR(溶媒)δ:
17		H		Me	72-74	6	(CDCl ₃): 3.18(s, 3H), 3.0~3.9(m, 8H), 4.57(s, 2H), 7.50(s, 1H), 8.5~9.1 (br, 1H)
18		H	MeOCO	Me	78-80	8	(CDCl ₃): 3.22(s, 3H), 3.85(s, 3H), 4.69(d, J=5 Hz, 2H), 7.51(s, 1H), 9.14(br, 1H)
19		MeOCO	H	Me	134-135	3	(CDCl ₃): 2.97(s, 3H), 3.88(s, 3H), 4.98(s, 2H), 7.52(s, 1H), 9.80(br, 1H)
20		H	PhCH ₂ CO	Me	(油状物)	8	(CDCl ₃): 3.16(s, 3H), 3.83(s, 2H), 4.38(d, J=6 Hz, 2H), 7.13~7.47(m, 6H), 8.75(br s, 1H)

【表21】

化合物 No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	mp(°C)	製造法 (準用した 実施例No.)	NMR(溶媒)δ:
21		PhCH ₂ CO	H	Me	155-158	3	(CDCl ₃): 2.69(d, J=5Hz, 3H), 3.87(s, 2H), 4.81(s, 2H), 7.13~7.43(m, 5H), 7.40(s, 1H), 9.0~9.7 (br s, 1H)
22		H		Me	174-176.5	8	(DMSO-d ₆): 3.17(s, 3H), 4.55(s, 2H), 7.03(t, J=4 Hz, 1H), 7.43(dd, J=4&1Hz, 1H), 7.57(s, 1H), 7.85(dd, J=4&1Hz, 1H)
23			H	Me	160-162	3	(CDCl ₃): 2.75(d, J=6Hz, 3H), 5.13(s, 2H), 7.0~7.2 (m, 1H), 7.45~7.75(m, 3H), 9.55(br s, 1H)
24		PhCO	PhCO	Me	115-116	2	(CDCl ₃): 2.60(s, 3H), 4.40(s, 2H), 7.0~7.8 (m, 11H)

【表22】


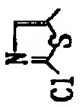
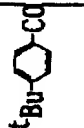
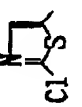
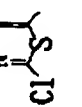

101

化合物 No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	mp(°C)	製 造 法 (準用した 実施例No.)	NMR(溶媒) δ:
25		H	PhCH ₂ OCO	Me	79-80	8	(CDCl ₃): 3.20(s, 3H), 4.47(br s, 2H), 5.22(s, 2H), 7.10~7.45(m, 6H), 7.59(dd, J=8&2Hz, 1H), 8.27(d, J=2Hz, 1H), 9.37(br, 1H)
26		H	PhCH ₂ OCO	Me	(油状物)	8	(CDCl ₃): 3.21(s, 3H), 4.58(d, J=5Hz, 2H), 5.23(s, 2H), 7.38(s, 6H), 9.16(br, 1H)
27		PhCH ₂ OCO	H	Me	(油状物)	3	(CDCl ₃): 2.89(d, J=5Hz, 3H), 4.95(s, 2H), 5.25(s, 2H), 7.37(s, 6H), 9.76(br, 1H)
28		MeSO ₂	Me	Me	82-86	10	(CDCl ₃): 3.07(s, 6H), 3.18(s, 3H), 4.76(s, 2H), 7.54(s, 1H)






102

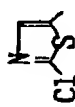

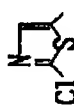

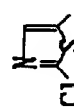
【0122】

【表23】





化合物 No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	mp(°C)	製造法 (準用した 実施例No.)	NMR(溶媒)δ:
29		H	<i>i</i> PrCO	Me	91-92	8	(CDCl ₃): 1.15(d, 6H), 2.5~3.1(m, 1H), 3.20(s, 3H), 4.62(s, 2H), 7.49(s, 1H), 8.5~9.1(br, 1H)
30		H	 CO	Me	163-165	8	(CDCl ₃): 1.32(s, 9H), 3.30(s, 3H), 4.45(br d, 2H), 7.2~7.70(m, 5H), 8.1~8.5(m, 1H)
31		H	Cl ₃ CS	Me	117-121	8	(CDCl ₃): 3.66(s, 3H), 4.68(d, J=6Hz, 2H), 7.47(s, 1H), 7.2~7.8(br, 1H)
32		EtCO	H	Me	89-90	11	(CDCl ₃): 1.19(t, J=7.2Hz, 3H), 2.46(q, J=7.2Hz, 2H), 2.99(d, J=5.4Hz, 3H), 4.90(s, 2H), 7.47(s, 1H)
33		<i>n</i> PrCO	H	Me	102-106	11	(CDCl ₃): 0.95(m, 3H), 1.35~2.00(m, 2H), 2.15~2.63(m, 2H), 2.98(d, J=5.4Hz, 3H), 4.88(s, 2H), 7.47(s, 1H), 8.5~10(br, 1H)

【表24】

化合物 No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	mp(°C)	製造法 (準用した 実施例No.)	NMR(溶媒)δ:
34		<i>i</i> PrCO	H	Me	101-104	12	(CDCl ₃): 1.16(d, J=6.6Hz, 6H), 2.4~2.9(m, 1H), 2.98(d, J=5.4Hz, 3H), 4.88(s, 2H), 7.47(s, 1H)
35		<i>i</i> BuCO	H	Me	95-98	12	(CDCl ₃): 0.95(d, J=6Hz, 6H), 1.55~1.75(m, 1H), 2.15~2.38(m, 2H), 2.98(d, J=5.4Hz, 3H), 4.88(s, 2H), 7.47(s, 1H)
36		H	EtCO	Me	82-83	8	(CDCl ₃): 1.13(t, 3H), 2.45(q, 2H), 3.18(s, 3H), 4.62(br s, 2H), 7.48(s, 1H), 8.9~9.2(br, 1H)
37		H	<i>n</i> PrCO	Me	70-71	8	(CDCl ₃): 0.90(t, 3H), 1.62(m, 2H), 2.40(t, 2H), 3.15(s, 3H), 4.63(s, 2H), 7.50(s, 1H), 8.9~9.2(br, 1H)
38		H	<i>n</i> BuCO	Me	91-92	8	(CDCl ₃): 0.7~1.85(m, 7H), 2.2~2.6(m, 2H), 3.20(s, 3H), 4.62(d, 1H), 7.50(s, 1H), 8.9~9.2(br, 1H)

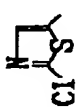



化合物 No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	mp(°C)	製造法 (準用した 実施例No.)	NMR (溶媒) δ:
39		H	<i>i</i> BuCO	Me	84-85	8	(CDCl ₃): 0.93(d, 6H), 2.23 (br s, 3H), 3.15(s, 3H), 4.62 (s, 2H), 7.48(s, 1H), 8.6-9.2 (br, 1H)
40		H	COOEt	Me	45-47	8	(CDCl ₃): 1.30(t, 3H), 3.20 (s, 3H), 4.25(q, 2H), 4.65 (s, 2H), 7.50(s, 1H), 8.8-9.3 (br, 1H)
41		H	COO <i>Bu</i> ⁿ	Me	39-40	8	(CDCl ₃): 0.8-2.0(m, 7H), 3.20(s, 3H), 4.20(t, 2H), 4.65(s, 2H), 7.48(s, 1H), 8.9 ~9.3(br, 1H)
42		H	COO <i>Bu</i> ⁱ	Me	66-67	8	(CDCl ₃): 0.95(d, 6H), 1.70~ 2.25(m, 1H), 3.23(s, 3H), 4.00(d, 2H), 4.65(s, 2H), 7.50(s, 1H), 9.0-9.4(br, 1H)
43		H	COO <i>Bu</i> ^t	Me	102-103	8	(CDCl ₃): 1.50(s, 9H), 3.18 (s, 3H), 4.65(d, 2H), 7.50 (s, 1H), 9.1-9.3(br, 1H)

【表26】

化合物 No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	mp(°C)	製造法 (準用した 実施例No.)	NMR(溶媒) δ:
44		PhOCS	Me	Me	161-162	13	(CDCl ₃): 2.91(s, 3H), 3.14(s, 3H), 4.81(d, J=15.6Hz, 1H), 5.54(d, J=15.6Hz, 1H), 6.9-7.7(m, 6H)
45		EtOCO	H	Me	111-112	12	(CDCl ₃): 1.36(t, J=7.2Hz, 3H), 2.97(d, J=6Hz, 3H), 4.35(q, J=7.2Hz, 2H), 4.99(s, 2H), 7.54(s, 1H), 9.85(br, 1H)
46		nPrOCO	H	Me	96-97.5	12	(CDCl ₃): 0.97(t, J=7.2Hz, 3H), 1.43-2.00(m, 2H), 2.97(d, J=5.4Hz, 3H), 4.23(t, J=7.2Hz, 2H), 4.98(s, 2H), 7.53(s, 1H), 9.82(br, 1H)
47		iPrOCO	H	Me	111-115	12	(CDCl ₃): 1.31(d, J=7.2Hz, 6H), 2.97(d, J=5.4Hz, 3H), 4.80-5.33(m, 1H), 4.99(s, 2H), 7.52(s, 1H), 9.82(br, 1H)

111

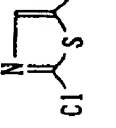
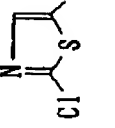
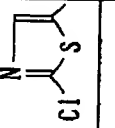
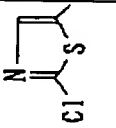
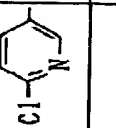
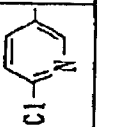
112

化合物 No.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	mp(°C)	製造法 (準用した 実施例No.)	NMR(溶媒)δ:
48		ⁿ BuOCO	H	Me	(油状物)	12	(CDCl ₃): 0.7~1.1(m, 3H), 1.1~1.9(m, 4H), 2.98(d, J= 5.4Hz, 3H), 3.90~4.45(m, 2H) 4.97(s, 2H), 7.50(s, 1H), 9.82(br, NH)
49		ⁱ BuOCO	H	Me	(油状物)	12	(CDCl ₃): 0.95(d, J=6.6Hz, 6H), 1.6~2.3(m, 1H), 2.98 (d, J=5.4Hz, 3H), 4.05(d, J= 6.6Hz, 2H), 4.98(s, 2H), 7.51 (s, 1H), 9.80(br, 1H)
50		H	COOPr ⁿ	Me	91-92	8	(CDCl ₃): 0.97(t, 3H), 1.4~ 2.0(m, 2H), 3.25(s, 3H), 4.21 (t, 2H), 4.62(br s, 2H), 7.52 (s, 1H), 9.0~9.6(br, 1H)
51		H	COOPr ⁱ	Me	94-95	8	(CDCl ₃): 1.30(d, 6H), 3.20 (s, 3H), 4.65(br d, 2H), 4.75 ~5.25(m, 1H), 7.50(s, 1H), 9.0~9.4(br, 1H)

【表28】

113

114

化合物 No	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	mp(°C)	製造法 (準用した 実施例No)	NMR (溶媒) δ:
52		H	COBu sec	Me	114-115	8	(CDCl ₃): 0.89(t, 3H), 1.15(d, 3H), 1.3~1.8(m, 2H), 2.3~2.8(m, 1H), 3.22(s, 3H), 4.65(s, 2H), 7.48(s, 1H), 8.7~7.3(br, 1H)
53		H	MeOCH ₂ CO	Me	78-80	8	(CDCl ₃): 3.10(s, 3H), 3.30(s, 3H), 4.15(s, 2H), 4.65(s, 2H), 7.50(s, 1H), 8.7~9.3(br, 1H)
54		^t BuOCO	H	Me	(油状物)	15	(CDCl ₃): 1.53(s, 9H), 2.98(d, J=5.4Hz, 3H), 4.93(s, 2H), 7.51(s, 1H), 9.80(br, 1H)
55		sec BuCO	H	Me	146-147.5	15	(CDCl ₃): 0.73~1.90(m, 8H), 2.20~2.72(m, 1H), 2.90(br s, 3H), 4.77(s, 2H), 7.50(s, 1H), 8.75(br, 1H)
56		H	¹ PrCO	H	127-128.5	9	
57		H	MeOCO	H	121.5-124	8	

【0125】実施例16

化合物No. 3 (20重量%)、キシレン (75重量%)、ポリオキシエチレングリコールエーテル (ノニポール85 (商品名)) (5重量%) をよく混合して、乳剤を製造した。

実施例17

化合物No. 5 (30重量%)、リグニンスルホン酸ナトリウム (5重量%)、ポリオキシエチレングリコールエーテル (ノニポール85 (商品名)) (5重量%)、ホワイトカーボン (30重量%)、クレイ (30重量%) をよく混合して、水和剤を製造した。

【0126】実施例18

化合物No. 6 (3重量%)、ホワイトカーボン (3重量%)、クレイ (94重量%) をよく混合して粉剤を製造した。

実施例19

化合物No. 7 (10重量%)、リグニンスルホン酸ナトリウム (5重量%)、クレイ (85重量%) をよく粉碎混合し、水を加えてよく練り合わせた後、造粒乾燥して粒剤を製造した。

【0127】実施例20

化合物No. 18 (0.275重量%)、カルタップ (2.2重量%)、ホワイトカーボン (0.5重量%)、クレイ (97.025重量%) をよく混合して殺

40
50

虫剤粉剤を製造した。

实施例 21

化合物No. 19 (0.275重量%)、バリダマイシン (0.33重量%)、ホワイトカーボン (0.5重量*

*%)、クレイ (98.895重量%)をよく混合して殺虫殺菌剤粉剤を製造した。

【発明の効果】本発明は、優れた殺虫剤を提供することにより農業に貢献する。

【手續補正書】

【提出日】平成3年11月18日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

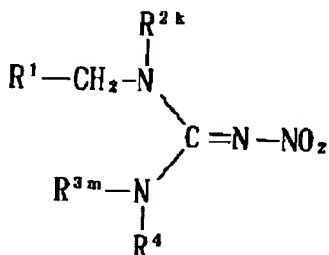
【補正対象項目名】請求項1 4

【補正方法】変更

※【補正内容】

【請求項14】 式

【化20】



[15]

〔式中、 R^1 は置換されていてもよい複素環基を、 R^{2a} は硫黄原子を介する基、リン原子を介する基、シアノ基、 $-CO-OR^6$ （式中、 R^6 は置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示す。）、または $-CO-NR^7R^8$ （式中、 R^7 及び R^8 は同一または相異なりそれぞれ独立に水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示すか、 R^7 及び R^8 は一緒になって隣接する窒素原子と共に環状アミノ基を形成してもよい。）を、 R^{3m} は水素原子、置換されていてもよい（但し、結合位置でのオキシ置換を除く）炭化水素基、硫黄原子を介する基、リン原子を介する基、シアノ基、 $-CO-R^9$ （式中、 R^9 は水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示す。）、 $-CO-OR^{10}$ （式中、 R^{10} は置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示す。）、または $-CO-NR^{11}R^{12}$ （式中、 R^{11} 及び R^{12} は同一または相異なりそれぞれ独立に水素原子、置換されていてもよい炭化水素基★

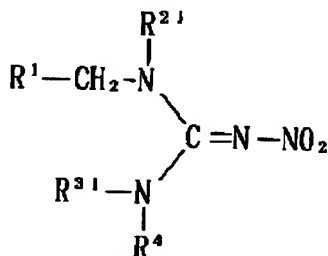
★基または置換されていてもよい複素環基を示すか、 R^{11} 及び R^{12} は一緒になって隣接する窒素原子と共に環状アミノ基を形成してもよい。)を示し、 R^{14} は水素原子または低級アルキル基を示す。但し、 R^{2k} 及び R^{3m} のうちの少なくとも一つは、それぞれ $-CO-OR^6$ または $-CO-OR^{10}$ の反応性エステルである。)で表わされる化合物またはその塩と、式



または $R^{11}R^{12}NH$ [XI]

〔式中、 R^7 、 R^8 、 R^{11} 及び R^{12} は同一または相異なりそれぞれ独立に水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示すか、 R^7 及び R^8 そして、 R^{11} 及び R^{12} は一緒になって隣接する窒素原子と共に環状アミノ基を形成してもよい。〕で表わされる化合物またはその塩とを反応させることを特徴とする式

【化 2 1】

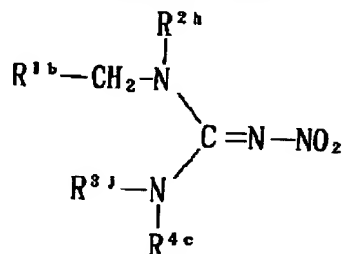


[1']

〔式中、 R^1 および R^4 は前記と同意義を示し、 R^2 は硫黄原子を介する基、リン原子を介する基、シアノ基、 $-CO-OR^6$ （式中、 R^6 は置換されていてもよい炭水素基または置換されていてもよい複素環基を示

す。)、または $-CO-NR^7R^8$ (式中、 R^7 及び R^8 は同一または相異なりそれぞれ独立に水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示すか、 R^7 及び R^8 は一緒になって隣接

する窒素原子と共に環状アミノ基を形成してもよい。)を、 R^{31} は水素原子、置換されていてもよい(但し、結合位置でのオキソ置換を除く)炭化水素基、硫黄原子を介する基、リン原子を介する基、シアノ基、 $-CO-R^9$ (式中、 R^9 は水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示す。)、 $-CO-OR^{10}$ (式中、 R^{10} は置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示す。)、または $-CO-NR^{11}R^{12}$ (式中、 R^{11} 及び R^{12} は同一または相異なりそれぞれ独立に水素原子、置換されていてもよい炭化水素基または置換されていてもよい複素環基を示すか、 R^{11} 及び R^{12} は一緒になって隣接する窒素原子と共に環状アミノ基を形成してもよい。)を示し、 R^4 は水素原子または

[I^a]

〔式中、 R^{1b} はピリジル、ハロゲノピリジル、チアゾリル、またはハロゲノチアゾリルを、 R^{2b} は例えばメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のC₂₋₇アルコキシカルボニル基を、 R^{3j} は水素原子を示し、 R^{4c} はメチルまたはエチルを示す。〕で表わされる化合物またはその塩である。式〔I^a〕において、 R^{1b} は例えば6-クロロ-3-ピリジル基、6-ブromo-3-ピリジル基、5-ブromo-3-ピリジル基等のハロゲノピリジル基を、または2-クロロ-5-チアゾリル基、2-ブromo-5-チアゾリル基等のハロゲノチアゾリル基を示す。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】変更

【補正内容】

【0045】(A) 本発明においては、化合物〔I I〕またはその塩と化合物〔I I I〕で表されるアンモニア、第一アミンまたは第二アミンまたはその塩とを反応させることにより、ニトログアニジン誘導体〔I^a〕またはその塩を製造することができる。本反応において、化合物〔I I〕の R^5 は例えばメチル、カルボキシメチル、スルホメチル、2-スルホエチル等のカルボキシル

低級アルキル基を示す。但し、 R^{2j} 及び R^{31} のうちの少なくとも一つは、前記と同意義の置換されていてもよいアミノカルボニル基である。〕で表わされる置換ニトログアニジン誘導体またはその塩の製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0033

【補正方法】変更

【補正内容】

【0033】本発明の置換ニトログアニジン誘導体

〔I〕またはその塩の更に好ましい例としては、例えば式

【化42】

基、スルホ基等で置換されていてもよいC₁₋₄アルキル、4-カルボキシベンジル等のカルボキシル基、スルホ基等で置換されていてもよいベンジル基が特に好ましい。化合物〔I I〕またはその塩に対し、化合物〔I I I〕またはその塩は約0.8~2.0当量用いるのが好ましいが、反応に支障がない場合には約2.0~20当量程度用いてもよい。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0048

【補正方法】変更

【補正内容】

【0048】(B) 原料化合物〔I V〕またはその塩と化合物〔V〕またはその塩とを反応させることにより、化合物〔I〕またはその塩を製造することができる。化合物〔V〕のYで示される脱離基としては、例えば塩素、臭素等のハロゲン原子、例えばメタンスルホニルオキシ等の炭素数1~4のアルキルスルホニルオキシ基、例えばp-トルエンスルホニルオキシ等の炭素数6~10のアリールスルホニルオキシ基、例えばアセチルオキシ、トリフルオロアセチルオキシ等のハロゲン等で1~3個置換されていてもよい炭素数1~4のアシルオキシ等が特に好ましい。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 417/12	3 3 3	9051-4C		
/(C 0 7 D 417/12				
277:00		9051-4C		
333:00)		7729-4C		

(31) 優先権主張番号	特願平3-36108
(32) 優先日	平3 (1991) 3月1日
(33) 優先権主張国	日本 (J P)
(31) 優先権主張番号	特願平3-111987
(32) 優先日	平3 (1991) 5月16日
(33) 優先権主張国	日本 (J P)

(72) 発明者	采女 英樹
	茨城県つくば市春日一丁目7番地の9 武
	田春日ハイツ1104号
(72) 発明者	岡内 哲夫
	大阪府枚方市堤町10番11号